# Beiträge

zur

# Kenntnis der Molybdate.

Von der

Kgl. Bayer. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.


Vorgelegt von

**Diplom-Ingenieur**

**Georg Wempe.**


Referent:

**Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.**

Korreferent:

**Prof. Dr. Gustav Schultz.**

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juli 1911.


**München.**

Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.

**1911.**

Beiträge

zur

# Kenntnis der Molybdate.

Von der

Kgl. Bayer. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

AGAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur

**Georg Wempe.**

Referent:

**Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.**

Korreferent:

**Prof. Dr. Gustav Schultz.**

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juli 1911.

**München.**

Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.

**1911.**

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554813_0115

Meiner lieben Mutter!

Vorstehende Arbeit wurde im elektro-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten verstorbenen Lehrer, Herrn Geheimrat Professor Dr. von Knorre für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir bei der Ausführung meiner Arbeit zuteil werden ließ, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch danke ich Herrn Prof. Dr. W. Muthmann und den Herren Assistenten Prof. Dr. Fr. Peters und Prof. Dr. K. Arndt bestens für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse und für ihre Unterstützung.

# Lebenslauf.

Am 22. Januar 1884 wurde ich, Georg Adolf Wempe, als Sohn des Architekten Gerhard Wempe zu Oldenburg i. Gr. geboren und im evangelischen Glauben erzogen. Von Ostern 1893 bis Ostern 1903 besuchte ich die Oberrealschule meiner Vaterstadt, welche ich Ostern 1903 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich wandte mich dem Studium des Hochbau und dem der Chemie zu an den Technischen Hochschulen zu Karlsruhe, Berlin, Dresden und München und an den Universitäten Straßburg und Berlin. Am 22. Juni 1904 bestand ich die Vorprüfung an der Technischen Hochschule zu Berlin, am 5. August 1908 die Diplom-Hauptprüfung an der Königlich Technischen Hochschule zu München. Die Promotionsprüfung bestand ich am 4. Juli 1911.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde in der Zeit von April 1907 bis April 1908 im elektrochemischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt.

# Einleitung.

Berzelius[1]), der als Erster das chemische Verhalten der Verbindungen der Molybdänsäure studierte, kannte nur zwei Arten von molybdänsauren Salzen: »Solche, die 1 Atom Basis auf 1 Atom Säure enthalten«, die normalen Molybdate und saure, »in denen die Säure verdoppelt ist«.

Eingehende Untersuchungen von Delafontaine[2]), Svanberg und Struve[3]) wie Ullick[4]) haben gezeigt, daß die Molybdänsäure ganz wie die nahe verwandte Wolframsäure in ausgezeichnetem Maße im Stande ist, Hydroxylderivate kondensierter Molybdäntrioxyde respektive Salze derselben zu bilden. Wendet man die bei den Wolframaten allgemein übliche Klassifikation an, so erhält man folgende Klassen von molybdänsauren Salzen: 1. die normalen Molybdate mit einem Verhältnis von Basis zu Säure wie 1 : 1, $M_2O \cdot MoO_3 \cdot x\,H_2O$, 2. die Paramolybdate mit einem Verhältnis von Basis zu Säure wie 3 : 7 resp. 5 : 12, 3. die Trimolybdate mit einem Verhältnis von Basis zu Säure wie 1 : 3, $M_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot x\,H_2O$ und 4. die Tetramolybdate mit einem solchen von 1 : 4, $M_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot x\,H_2O$. Von weniger Bedeutung sind die Dimolybdate, $M_2O \cdot 2\,MoO_3 \cdot x\,H_2O$, die Oktomolybdate, $M_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot x\,H_2O$ und die Dekamolybdate, $M_2O \cdot 10\,MoO_3 \cdot x\,H_2O$. Die einzelnen Klassen sind durch gemeinsame Eigentümlichkeiten gut charakterisiert.

Wie schon angedeutet, nimmt man bei den Paramolybdaten entweder ein Verhältnis von Basis zu Säure wie 3 : 7 oder wie 5 : 12 an. Untersuchungen, die Junius[5]) über

[1]) Congl. Vet. Akad. Handlinger för 1825. XXIX, 325.
[2]) Arch. des Sciences phys. et nat. XX. 5.
[3]) Journ. f. pr. Chem. 1848. 251. 54. 445.
[4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 144. 231. 336. Wien. Akad. Ber, 60. 295.
[5]) Berlin, Dissertation 1905.

diese Klasse von Salzen anstellte, lassen gleich denen von Schäfer[1]) über Parawolframate das Verhältnis 5:12 als das richtige erscheinen.

Am bekanntesten und wichtigsten von allen Wolframaten sind die Salze der Meta- oder Tetrawolframsäure, die auch in freiem Zustande bekannt ist, da gerade über sie eingehender gearbeitet wurde. Wenig bekannt sind dagegen die Salze der entsprechenden Meta- oder Tetramolybdänsäure und ist eigentlich nur über die Verbindungen dieser Säure mit den Alkalien eingehender gearbeitet worden.

Aus diesem Grunde beschäftigte ich mich auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. G. von Knorre mit den Tetramolybdaten. Ich prüfte einige bereits dargestellte nach und stellte eine Anzahl neuer dar. Auch setzte ich die Arbeit von Junius über Paramolybdate insofern fort, als ich bei dem Rubidiumparamolybdat das Verhältnis von Basis zu Säure genau festzulegen versuchte.

Zur Literatur der Tetramolybdate ist folgendes anzuführen: S. Svanberg und H. Struve[2]) stellten als Erste ein vierfach-molybdänsaures Salz, das Kaliumsalz, dar durch vorsichtiges Versetzen einer Lösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Kali mit einem großen Ueberschuß von Salpetersäure, wobei sich bald ein vierfach-, bald ein fünffachsaures Salz abscheidet, wahrscheinlich je nach der Menge der zugesetzten Säure. Das vierfach-saure Salz hat die Zusammensetzung $K_2O \cdot 4\,MoO_3$.

Ullick[3]) gibt in seinen Untersuchungen über molybdänsaure Salze eine allgemeine Methode zur Darstellung tetramolybdänsaurer Verbindungen an. Er kocht die kohlensauren Salze der betreffenden Basen mit so viel Molybdänsäure, daß ein beträchtlicher Teil der letzteren noch ungelöst bleibt. Er filtriert und läßt die klare Lösung rasch verdunsten, indem er sie in kleinen Tropfen auf eine Glasplatte fallen und freiwillig verdampfen läßt. Auf diese Weise ver-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie, 38. S. 163.
[2]) Journ. f. pr. Chemie, 44. 256.
[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 144. 214. 222. 320. 321.

hindert er die Bildung des beständigeren dreifach-sauren Salzes, das sich immer beim freiwilligen Verdunstenlassen einer solchen Lösung bildet. Ullick nimmt hiernach an, daß sich in der Lösung das vierfach-saure Salz befindet und dieses sich beim freiwilligen Verdunsten zu Trimolybdat zersetzt.

Diese Salze bilden amorphe durchsichtige spröde Massen, welche in kaltem und heißem Wasser leicht löslich sind. Um die Vermutung zu widerlegen, daß diese amorphen Körper bloße Gemenge von dreifach-sauren Salzen mit Molybdänsäure sind, wiederholte Ullick seine Versuche mit ein und derselben Base oft und fand, daß stets eine konstante Menge von $MoO_3$ aufgenommen wurde und jedesmal sich das Verhältnis von Basis zu Säure wie 1 : 4 herausstellte. Auch gibt er als Beweis für die Existenz derartiger Salze an, daß es ihm gelungen ist, ein krystallisiertes Natronsalz von der Zusammensetzung $Na_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 6\,H_2O$ zu erhalten, allerdings auf einem anderen als dem allgemeinen Wege, nämlich durch Versetzen einer normalen Natriummolybdatlösung mit der berechneten Menge Salzsäure.

Ullick stellt nach seiner Methode ein amorphes Natronsalz von der Zusammensetzung $Na_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 5\,H_2O$, ein amorphes Kalksalz, $CaO \cdot 4\,MoO_3 \cdot 2\,H_2O$ und ein amorphes Zinksalz, $ZnO \cdot 4\,MoO_3 \cdot H_2O$, dar.

Versetzt Ullick allgemein ein normales Molybdat mit der berechneten Menge Salzsäure, so erhält er die sauren tetramolybdänsauren Salze als krystallisierte Körper, gewöhnlich Prismen, die dem monoklinen System angehören. Sie sind alle in heißem Wasser leicht löslich, manche auch in kaltem. Er gibt von derartigen Salzen das saure tetramolybdänsaure Barium, $Mo_4O_{13} \cdot BaH_2 \cdot 17\,H_2O$, das entsprechende Calciumsalz, $Mo_4O_{13} \cdot CaH_2 \cdot 17\,H_2O$, das Magnesiumsalz, $(Mo_4O_{13})\,MgH_2 \cdot 19\,H_2O$ und das Natriumsalz, $Mo_4O_{13} \cdot NaH \cdot 8\,H_2O$ an. Er beschreibt auch eine freie Tetramolybdänsäure von der Zusammensetzung $4\,MoO_3 \cdot H_2O$, welche er auf folgende Weise erhält. Zersetzt man die Barytsalze, durch Fällung des entsprechenden Alkali-

molybdats mit Bariumchlorid erhalten, in der Siedhitze mit der genau erforderlichen Menge Schwefelsäure und läßt die farblose stark saure Lösung neben Schwefelsäure verdunsten, so erhält man eine amorphe durchsichtige Masse, die sich leicht in Wasser (nach längerem Aufbewahren nur beim Erwärmen) auflöst. Die Zusammensetzung ist beim Trocknen bei 100° $2\,MoO_3 \cdot H_2O$, bei 120° $4\,MoO_3 \cdot H_2O$, bei 160—170° $8\,MoO_3 \cdot H_2O$; bei 250° wird die Substanz wasserfrei. Dampft man die Lösung dieser Säure auf dem Wasserbade ab und wäscht dann das ausgeschiedene weiße Pulver mit $H_2O$ bis zum milchigen Durchlaufen — oder kocht man das feste Hydrat mit Schwefelsäure und wäscht den weißen Niederschlag mit salpetersäurehaltigem Wasser, so entspricht die Zusammensetzung der erhaltenen bei 100° getrockneten Hydrate der Formel $5\,MoO_3 . H_2O$.

Andere Wege wie Elektrolyse mit Diaphragma und Titration der normalen wie anderen Molybdate von geringem Molybdänsäuregehalt als die entsprechenden Tetramolybdate mit einer Säure unter Anwendung von Methylorange als Indikator sind im experimentellen Teile der Arbeit eingehender erörtert.

## Allgemeines über die Ausführung der Analysen bei den Molybdaten.

Zur Bestimmung der Molybdänsäure verwandte ich die jodometrische Bestimmungsmethode nach Friedheim und Euler[1]) und zwar in der Abänderung von Gooch und Fairbanks[2]). Sie beruht auf der Reduktion der Molybdänsäure durch Jodwasserstoff nach der Gleichung: $2\,MoO_3 + 4\,HJ = 2\,MoO_2J + J_2 + 2\,H_2O$ und der Titrierung des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat. Während Friedheim und Euler die Reduktion des Jodwasserstoffs im Bunsenschen Apparat durch Destillieren der Substanz mit Jodkalium und Salzsäure vornahmen, haben Gooch und

[1]) Ber. 28, 2061; J. B. 1895. 2861.

[2]) Z. anorg. Chem. 13, 101. J. B. 1896. 2179.

Fairbanks[1]) die Methode insofern abgeändert, als sie die Destillation im Kohlensäurestrom ausführen und dadurch die Zersetzung des Jodwasserstoffs durch den Sauerstoff der Luft verhindern. Auch halten sie es für gut, die Flüssigkeit nur bis zu einer gewissen Konzentration abzudestillieren, weil bei stärkerem Eindampfen die Molybdänsäure Neigung zu weiterer Reduktion zeigt.

Beim Verdampfen eines ursprünglichen Volumens von 40 ccm auf 25 ccm ist alles Jod ausgeschieden und die Reduktion bis zur theoretischen Oxydationsstufe vorgeschritten.

Nach Beschickung der Vorlagen mit Jodkaliumlösung wird der ganze Apparat mit Kohlensäure gefüllt, welche, um jede reduzierende Verunreinigung zu entfernen, durch eine Lösung von Jod in Jodkalium gewaschen wurde. Man läßt das Molybdat, in 10 ccm ausgekochtem Wasser gelöst, durch den Hahntrichter in den Kolben fließen und schließt den Hahn, ehe alle Flüssigkeit durchgelaufen ist. In derselben Weise füllt man nacheinander eine von 0,5 g Jodkalium in 10 ccm Wasser und 20 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,1) ein. Bevor letztere ganz durchgelaufen ist, füllt man den Trichter mit $CO_2$ und stellt die Verbindung zwischen Trichter und Kohlensäureappasat her. Man destilliert bis auf 2,5 ccm ab, wobei die erste Vorlage mit Wasser gekühlt wird. Von Wichtigkeit ist, daß die Menge des in den Destillierkolben gegebenen Jodkaliums die theoretisch erforderliche Menge um nicht mehr als 0,5 g übersteigt, weil sonst die Reduktion der Molybdänsäure zu weit geht. Beträgt die Menge der Molybdänsäure weniger als 0,3 g, so ist 0,5 g Jodkalium genügend.

Eine elektrolytische Bestimmungsmethode, die sich mit Vorteil zur Trennung der Molybdänsäure von den Alkalien wie von den alkalischen Erden verwenden läßt, ist die von L. G Kolloch und E. G. Smith[1]). Nach dieser lassen sich die Molybdate, falls sie neben Molybdän noch Alkali enthalten, in schwefelsaurer Lösung bei Temperaturen von ca. 70—85° C und Stromstärken von 0,022—0,045 Ampère

[1]) J. chem. Ch. S. 23. 669.

bei Spannungen von 1,9–2,25 Volt in $2^1/_2-7$ Stunden elektrolysieren. An der Kathode scheidet sich ein schwarzer gut haftender Niederschlag von Sesquioxydhydrat ab, der sich ohne jede Gefahr auswaschen läßt. Chilesotti und Rozzi[1]) beobachteten, daß die Zugabe von Schwefelsäure das Ausfallen des Alkalis mit dem Molybdän so gut wie verhindert. Zur Trennung des Molybdäns von den alkalischen Erden verwendet man am geeignetsten eine essigsaure Lösung des betreffenden Molybdates; auch in diesem Falle scheidet sich das Molybdän als Sesquioxyhydrat in Form eines schwarzen festhaftenden Niederschlages ab. Junius[2]) verwandte diese Methode in einer Abänderung von Terwelp, der die Molybdate in salzsaurer Lösung bei einer Temperatur von 80—85° C und einer Stromdichte von 0,04—0,09 Ampère pro cm elektrolysiert. Ich verwandte zu Beginn meiner Arbeit diese Versuchsanordnung, kam jedoch zu keinem guten Resultat, da der Niederschlag von Sesquioxyhydrat nie fest haftete, sondern zum Teil als schwarze Flöckchen in dem Elektrolyten umherschwamm und sich aus diesem Grunde schlecht auswaschen ließ. In allen drei Fällen wurde das Sesquioxyhydrat mit verdünnter Salpetersäure gelöst, diese auf dem Wasserbade verdampft und die sich ausgeschiedene Molybdänsäure durch Erhitzen auf einer Eisenplatte von den letzten Spuren von Säure befreit. Schließlich wurde als $MoO_3$ gewogen.

In dem Elektrolyten wurde das betreffende Alkalimetall nach Verdampfen des Wassers und Verjagen der Schwefelsäure wie Glühen in einer Platinschale als Sulfat bestimmt. Das Strontium wurde im Elektrolyten als Sulfat gefällt, das Calcium als Oxalat gefällt und als Calciumoxyd gewogen. Eine andere Trennung, die ich mit Erfolg anwandte, um die Alkalien von der Molybdänsäure zu trennen, war die Fällung der letzteren mit Merkuronitrat in neutraler oder schwach saurer Lösung. Nach dem Filtrieren werden die

[1]) Gazz. Chim. ital. 35 (1905), 228.
[2]) Inaugural-Dissertation, Berlin 1905.

überschüssigen Quecksilbersalze aus der eingedampften Lösung durch Erhitzen entfernt, das zurückbleibende Alkali mit Schwefelsäure befeuchtet und nach dem Verjagen des überschüssigen Teiles derselben wie schwachem Glühen des Salzes als Sulfat gewogen.

In den Ammonsalzen wurde die Molybdänsäure durch schwaches Glühen des gepulverten Salzes im Platintiegel bestimmt. Wenn auch die Molybdänsäure bei Rotglühhitze flüchtig ist, hat man doch beim Einhalten jener Temperatur nicht im mindesten die Gefahr eines Verlustes zu befürchten. Ullick[1]) überzeugte sich davon durch wiederholte Versuche mit gewogenen Mengen reiner Molybdänsäure, die er sogar Stunden lang wie oben beschrieben erhitzte, ohne den geringsten Gewichtsverlust wahrzunehmen.

Das Ammoniak wurde in den Ammonsalzen mit Kalilauge frei gemacht und in einem geeigneten Apparat mit Wasserdämpfen in die mit einer abgemessenen Menge Normalsalzsäure beschickte Vorlage herüberdestilliert. Die nicht verbrauchte Säure wurde mit Normalkalilauge zurücktitriert.

Im Baryummolybdat wurde das Baryum ohne weiteres mit Schwefelsäure gefällt und als Sulfat gewogen.

Silber wurde elektrolytisch aus seinem Cyandoppelsalz bestimmt. Die Anwesenheit von Molybdaten ist hiebei unschädlich[2]). In gleicher Weise wurde das Cadmium im Cadmiummolybdat bestimmt.

Zur Wasserbestimmung wurden die Salze im Platintiegel schwach geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Manche von ihnen, die leicht zersetzlich waren, wurden im Trockenschrank auf ca. 110—120° C erhitzt.

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 144. 217.

[2]) Vergl. Junius, Dissertation, Berlin 1905.

# Experimenteller Teil.

## Ammoniumtetramolybdat.

Nach den Angaben von Berlin[1]) entsteht das tetramolybdänsaure Ammonium, wenn man zu einer Auflösung des gewöhnlichen Doppelsalzes, $Mo_7O_{24}(NH_4)_6 + 4\,H_2O$, so lange Salz- oder Salpetersäure setzt, bis die Flüssigkeit zu einem Magma feiner Nadeln erstarrt. Der sich bei jedem Zusatz von Säure zunächst bildende Niederschlag verschwindet beim Umrühren. Die Flüssigkeit ist zuletzt annähernd molybdänsäurefrei. Die Nadeln werden durch Abtropfen von der Mutterlauge getrennt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, ohne davon merklich gelöst zu werden und über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet. Berlin findet in zwei Versuchen 86,53 und 86,55 % $MoO_3$. Er gibt die Zusammensetzung $(NH_4)_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 2\,H_2O$ an.

Westphal[2]) löst größere Mengen von Ammoniumparamolybdat in wenig heißem Wasser über freier Flamme auf; dabei scheidet sich ein mikrokrystallinischer weißer Niederschlag aus, der in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in heißem Wasser unlöslich ist: $(NH_4)_2O \cdot 4\,MoO_3$ wasserfrei.

Es gehen beim Erhitzen auf ca. 90° C (unter 100°) 7 Moleküle Wasser des Ammoniumparamolybdates weg; bei 150° 5,15 % Ammoniak:

$4[3(NH_4)_2O \cdot 7\,MoO_3] - 5(NH_4)_2O = 7(NH_4)_2O \cdot 4\,MoO_3$; oder
$5(NH_4)_2O \cdot 12\,MoO_3 - 2(NH_4)_2O = 3(NH_4)_2O \cdot 4\,MoO_3$.

Das Salz verwandelt sich mithin in wasserfreies Tetramolybdat, eine Darstellungsweise, die der des Ammoniumsalzes der Metawolframsäure in allen Teilen gleich kommt.

[1]) Journ. f. pr. Chemie, (pag) 49, Seite 445.
[2]) Inaugural-Dissertation, Berlin 1895.

Ähnlich wie von Knorre[1]) das Ammoniumtetrawolframat stellt Westphal[2]) das Ammoniumtetramolybdat durch Erhitzen des gewöhnlichen Ammoniumparamolybdates im geschlossenen Rohr dar. Er erhitzt eine heiß gesättigte 54prozentige Lösung des Ammonsalzes 2,5 Stunden im geschlossenen Rohr bei 150°, es bildet sich der in prismatischen Nadeln krystallisierende Körper, der ebenfalls durch Erhitzen einer 13,5 prozentigen Lösung auf 200° C während zweieinhalb Stunden entsteht. (Im letzteren Falle allerdings unter lebhafter Korrusion des Glases). Der Körper erwies sich als reines Tetramolybdat: $(NH_4)_2O \cdot 4\,MoO_3$, wasserfrei.

Junius[3]) elektrolysiert eine gewöhnliche Ammoniummolybdatlösung bei einer Stromstärke von 4 Ampère und einer Spannung an der Anode anfangs von 25, später von 12 Volt unter steter Abkühlung des Elektrolyten auf +10° C. Die Entstehung des Tetramolybdates versinnbildlicht folgende Gleichung:

$$(NH_4)_2O \quad | \quad MoO_4$$

$$(NH_4)_2O + H_2O = 2\,NH_4O_4 \qquad MoO_3 + O$$

$$7\,MoO_3 \cdot 3\,(NH_4)_2O + 5\,MoO_3 = 3\,(NH_4)_2O \cdot 4\,MoO_3.$$

Als Elektrolysiergefäß dient ein starkes Becherglas mit eingesetztem Toncylinder als Anodenraum, in dem der Elektrolyt durch ein Rührwerk bewegt wird, um ein leichteres Auflösen der abgeschiedenen Molybdänsäure und ein Durchmischen der Anodenlösung zu bewirken. Als Anode dient ein an der inneren Wandung des Diaphragmas anliegender Platincylinder, als Kathode ein um den Toncylinder gebogener Platindraht.

Junius[4]) schlägt ferner zur Darstellung des Ammoniumtetramolybdates vor, eine mit Methylorange versetzte Lösung des gewöhnlichen Ammoniummolybdates mit einer verdünnten Säure auf Rot zu titrieren. Er erhält auf diese Weise ein Salz von der Zusammensetzung $(NH_4)_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 2{,}5\,H_2O$. Er glaubt so alle Paramolybdate und dementsprechend die

[1]) Journ. f. pr. Chemie, Band 24, pag. 49.
[2]) Inaugural-Dissertation, Berlin 1895.
[3]) Inaugural-Dissertation, Berlin 1905.
[4]) Inaugural-Dissertation, Berlin 1905.

normalen Molybdate in die vierfach-sauren Salze überführen zu können. In Bezug auf das Ammonsalz kann ich seine Versuche bestätigen, nur erhielt ich ein Salz von der Zusammensetzung $(NH_4)_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 2\,H_2O$. Sein Verfahren, auf Kalium- und Natriumsalze der Molybdänsäure angewandt, führte zu anderen Ergebnissen, wie meine Darlegungen weiter oben zeigen werden.

F. Mylius[1]), der das Salz auf demselben Wege wie Berlin darstellt, nimmt die Zusammensetzung $NH_3 \cdot MoO_3 \cdot 6\,H_2O$ an.

Da mir das Salz neben dem Natriumtetramolybdat zur Darstellung anderer Tetramolybdate als Ausgangsmaterial diente, stellte ich mir größere Mengen nach folgender Methode dar:

**I. Präparat:** 100 g des gewöhnlichen käuflichen Ammoniumparamolybdates wurden in 600 ccm Wasser gelöst und zu der schwach warmen Lösung unter beständigem Umrühren aus einer Bürette 28 ccm einer Salzsäure zugegeben, die in 1 ccm 0,1993 g HCl enthielt, entsprechend 5,47 ccm einer normalen Salzsäure. Der sich anfangs bildende weiße Niederschlag verschwindet beim jeweiligen Umrühren. Beim Stehen schied sich das Salz in ziemlich großen Krystallen aus. Es wurde abfiltriert und die Mutterlauge in gleicher Behandlung wie vorher mit weiteren 10 ccm derselben Salzsäure versetzt. Es schieden sich diesmal etwas kleinere Krystalle aus. Die Lösung erwies sich alsdann als molybdänsäurefrei. Die erhaltenen Krystalle wurden mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen und durch Durchsaugen von Luft getrocknet. Ich erhielt 86 g Ausbeute (Theorie 94,1 g).

Analysen: a) 0,4774 g Substanz lieferten beim vorsichtigen Glühen an der Luft 0,4125 g entsprechend 86.40% $MoO_3$.

b) 0,5924 g Substanz lieferten auf gleiche Weise behandelt 0,5133 g entsprechend 86,64 % $MoO_3$.

c) 0,9620 g Substanz verbrauchten 5,8 ccm einer $^1/_{10}$ normalen Thiosulfatlösung (1 ccm entsprechend 0,0144 g $MoO_3$) entsprechend 86,82 % $MoO_3$.

[1]) Ber. 36. 638. 640.

d) 0,6260 g Substanz wurden mit Kalilauge gekocht und das entweichende Ammoniak mit Wasserdämpfen überdestilliert; es neutralisierte 19,5 ccm einer $^1/_{10}$normalen Thiosulfatlösung entsprechend 8,01 % $(NH_4)_2O$.

e) 0,5467 g Substanz wie vorher behandelt, verbrauchten 16,5 ccm $^1/_{10}$ normale Salzsäure entsprechend 7,84 % $(NH_4)_2O$.

Analysenresultate.

| Berechnet für $(NH_4)_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 2\,H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $(NH_4)_2O$ | : 7,84 % | 8,01 — 7,84 % |
| $MoO_3$ | : 86,75 % | 86,40 — 86,64 — 86,82 % |
| $H_2O$ | : 5,42 % | — — |

**II. Präparat:** Um zwecks krystallographischer Bestimmungen große gut ausgebildete Krystalle zu bekommen, versetzte ich eine gleiche Lösung von gewöhnlichem Ammonmolybdat (100 g in 600 ccm $H_2O$) so lange mit Salzsäure unter beständigem Umrühren, bis die mit Methylorange versehrte Lösung sich rot gefärbt hatte. Ich verwandte eine vollkommen auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung. Beim Stehen schied sich das Salz nach einigen Stunden in bis 4 mm großen mit scharfen Kanten versehenen Krystallen ab.

Analysen: a) 0,6127 g Substanz lieferten beim vorsichtigen Erhitzen 0,5292 g entsprechend 86,37 % $MoO_3$.

b) 0,7456 g Substanz mit Kalilauge gekocht gaben 7,90 % $(NH_4)_2O$ (es wurden 0,0825 g Salzsäure neutralisiert).

Analysenresultate.

| | |
|---|---|
| $(NH_4)_2O$ | : 7,90 % |
| $MoO_3$ | : 86,37 % |
| $H_2O$ | : — % |

Das Salz stimmt demnach auch auf die Formel $(NH_4)_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 2\,H_2O$.

Bei Anwendung stärker konzentrierter Lösungen von Ammoniummolybdat wie 25 g Salz in 100 ccm Wasser schied sich das Salz, wenn auch nicht immer, in den von Berlin[1]) angegebenen kleinen farblosen Nadeln aus. Sie ließen sich

[1]) Journ. f. prakt. Chemie, 49.

schlechter absaugen und auswaschen wie die nach der ersten Methode erhaltenen Krystalle. Sie lösten sich in Wasser leicht mit gelblichem Farbton unter Ausscheidung eines amorphen weißen Rückstandes. Eine vorgenommene Bestimmung der Molybdänsäure in den nadelförmigen Kristallen stimmte ebenfalls auf die Formel: $(NH_4)_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 2\,H_2O$.

Analyse: 0,4736 g Substanz gaben beim vorsichtigen Glühen an der Luft 0,4102 g entsprechend 86,62 % $MoO_3$.

Nicht zu verwechseln ist dieses Salz mit dem von Berlin[1]) beschriebenen Trimolybdat, welches zuweilen durch Zersetzung von gewöhnlichen Ammonsalzen in dessen Lösungen bei niederen Temperaturen (unter 10°) entsteht, seideglänzende Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem Wasser leicht löslich sind. Nach Kämmerer[2]) reagiert die Lösung dieses Salzes sauer und gibt beim Einengen ein weißes amorphes Pulver, ein Salz, welches ich bei meinen Untersuchungen folgendermaßen erhielt: Nahm ich eine zu konzentrierte Lösung von gew. Ammonmolybdat, so erstarrte die ganze Flüssigkeit beim Versetzen mit starker Salzsäure zu einem weißen schmierigen Brei. Er ließ sich schlecht absaugen und auswaschen. An der Luft lief er leicht blau an unter teilweiser Reduktion des Salzes zu blauem Oxyd. Das auf dem Wasserbade vorsichtig getrocknete Salz löste sich schwer in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser zu einer klaren Flüssigkeit.

Analysen: a) 0,3391 g Substanz lieferten beim vorsichtigen Glühen 0,2836 g entsprechend 86,63 % $MoO_3$.

b) 0,1675 g Substanz lieferten beim vorsichtigen Glühen 0,1394 g entsprechend 83,30 % $MoO_3$.

c) 0,1180 g Substanz mit Kalilauge gekocht und das entweichende Ammoniak in Salzsäure geleitet, lieferten 0,01451 g entsprechend 12,87 % $(NH_4)_2O$.

[1]) Journ. f. prakt. Chemie, 49.
[2]) Ebendaselbst, 6. pag. 358.

Analysenresultate.

| Berechnet für $(NH_4)_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $(NH_4)_2O$ | : 10,36 % | 12,87 % |
| $MoO_3$ | : 83,20 % | 83,63 — 83,30 % |
| $H_2O$ | : 6,44 % | — |

Das Salz stimmt mithin, wenn auch nur angenähert, auf das Ammoniumtrimolybdat, $(NH_4)_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot H_2O$.

Die nach den obigen Darstellungsweisen erhaltenen Krystalle von Ammoniumtetramolybdat färbten sich beim Erhitzen blaugrün durch die reduzierende Wirkung des Ammoniaks und hinterließen beim schwachen Glühen reine Molybdänsäure. An der Luft waren sie ziemlich beständig, im gut verkorkten Präparatenglase hielten sie sich jahrelang unzersetzt. Sie waren farblos, schmeckten schwach metallisch und lösten sich in Wasser klar und ohne Rückstand. Eine derartige Lösung rötete Methylorange und Lackmus. Salzsäure und Salpetersäure erzeugten keinen Niederschlag, im Gegensatz zu normalen und anderen Molybdaten, die einen weißen, käsigen, in überschüssiger Säure löslichen Niederschlag erzeugen. Ebenso geben Schwefelsäure, Essigsäure, Oxalsäure und Weinsäure keine Niederschläge. Chlorbarium erzeugt eine in verdünnten Säuren wie im Überschuß des Molybdats lösliche weiße Fällung; die überstehende Flüssigkeit färbt sich beim längeren Stehen grün. Magnesiumsulfat gibt erst nach Zusatz von Ammoniak eine in Chlorammonium unlösliche Fällung. Silbernitrat erzeugt einen in Salpetersäure, in Ammoniak wie im Überschuß des Ammonsalzes löslichen weißen käsigen Niederschlag, der allmählich gelb wird. Zinnchlorür gibt eine grüne Fällung, die in einer farblosen Flüssigkeit löslich ist, während rauchende Zinnchlorürlösung einen weißen käsigen, im Überschuß von Zinnchlorür löslichen Niederschlag erzeugt. Ferrocyankalium gibt eine schöne rotbraune Färbung, beim Zusatz von Salzsäure entsteht ein dicker rotbrauner, durch Ammoniak zu einer hellen grünen Flüssigkeit löslicher Niederschlag. Diese rotbraune Färbung mit Ferrocyankalium ist nach Ullick[1])

[1]) Annal. der Chemie u. Pharm. 144. pag. 223.

charakteristisch für die normalen wie die sauren tetramolybdänsauren Salze und dient zur Unterscheidung derselben von den anderen Molybdaten. So werden nach diesem Forscher die normalen Salze in ihren Lösungen von Ferrocyankalium nicht verändert, die Lösungen der Trimolybdate hellrot, die der Tetramolybdate dunkelrot gefärbt, die der Oktomolybdate rotbraun gefällt. Ferricyankalium verändert eine Lösung des Ammoniumtetramolybdates nicht und gibt erst, wie bei den normalen Salzen, nach Zusatz von Salzsäure eine in Ammoniak lösliche hellrote Fällung. Durch Rhodankalium [1]) werden saure Lösungen des Tetramolybdates gelb gefärbt; saure Ferrosulfatlösung erzeugt einen weißbläulichen Niederschlag, schweflige Säure ruft keine Änderung hervor. Zink färbt die Lösungen blau unter Ausscheidung von blauem Oxyd.

Beim Lösen des Ammoniumtetramolybdates in Wasser durfte eine Temperatur von ca. 35° C nicht überschritten werden, da das Salz sich bei dieser Temperatur zu zersetzen begann. Eine unter Umrühren auf 40° C erhitzte gesättigte Lösung schied große Mengen eines amorphen weißen Niederschlages ab. Er löst sich leicht unter Bildung von Schlieren in kaltem, noch leichter in heißem Wasser, die Lösung ist gelb-grünlich gefärbt. Das frische Salz gibt mit Ferrocyankalium die rotbraune Färbung der Tetramolybdate. Ein längere Zeit in mit Glasstöpsel verschlossenem Präparatenglase aufbewahrtes Salz gab eine grüne Färbung.

Analysen: a) 0,1614 g Substanz wurden mit Kalilauge gekocht; das entweichende Ammoniak neutralisierte 6,24 ccm $^1/_{10}$normale Salzsäure entsprechend 10,05% $(NH_4)_2O$.

b) 0,2515 g Substanz lieferten beim vorsichtigen Glühen 0,2169 g entsprechend 86,24% $MoO_3$.

Analysenresultate:

| Berechnet für $(NH_4)_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $(NH_4)_2O$ | : 10,36% | 10,05% |
| $3\,MoO_3$ | : 86,06% | 86,24% |
| $H_2O$ | : 3,58% | — |

[1]) Annal. der Chemie u. Pharm. 144. S. 223.

Es hatte sich mithin das beständigere Ammoniumtrimolybdat[1]) aus der Lösung des Tetramolybdats durch Zersetzung desselben abgeschieden.

Die Krystalle des Ammoniumtetramolybdates waren von prismatischer Form und hatten eine Endfläche. Sie ließen genaue Messungen nicht zu, da ein Bestimmungsstück zur Messung fehlte. Sie gehörten jedoch unzweifelhaft dem triklinen System an.

### Bestimmung der Löslichkeit in Wasser.

Die genaue Bestimmung der Löslichkeit des Ammoniumtetramolybdates in Wasser (I. Präparat) wurde im Löslichkeitsbestimmungsapparat von van 't Hoff[2]) vorgenommen.

Zur Herstellung der gesättigten Lösungen wurden in einem Glascylinder von der Form eines Reagenzglases 50 g des Ammoniumtetramolybdates mit ca 100 ccm Wasser genügend lange Zeit mit einem schraubenförmigen Glasrührer durchgerührt.

Zur Analyse wurde ein Teil der Lösung bei der betreffenden Temperatur mit einer Pipette entnommen, die an ihrer Spitze ein kleines Baumwollfilter trug, damit kein festes Salz mit eingesogen wurde.

Die Pipette, die gleichzeitig zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes diente, trug am Halse eine feine Teilung, an der das Volumen abgelesen werden konnte; unten war sie durch einen Glashahn, oben durch ein Hütchen für die Wägung verschlossen.

Um bei meinen Bestimmungen die erforderliche Temperatur längere Zeit inne halten zu können, bediente ich mich des folgenden, von Arndt[3]) zuerst verwandten Termostaten: »Ein Zinkkasten von 50 cm Länge, 25 cm Breite und 20 cm Höhe wurde mit Wasser gefüllt und durch einen S-förmigen Schlangenbrenner mit zahlreichen kleinen Gasflammen an seiner ganzen Bodenfläche gleichmäßig erwärmt.

[1]) Vergl. Kämmerer, J. f. pr. Chem. 6. S. 358.

[2]) Zur Bildung der oceanischen Salzablagerungen, Braunschw. 1905.

[3]) Zeitschrift f. phys. Chem. 1902, S. 66.

In diesem Zinkkasten stand ein zweiter von 30 cm Länge, 15 cm Breite und 15 cm Höhe, der gleichfalls mit Wasser gefüllt war. An zwei symmetrisch liegenden Stellen im inneren Kasten wurde ein Luftstrom von einem Wasserstrahlgebläse durch das Bad getrieben, sodaß die entstehenden Strömungen etwaige Temperaturdifferenzen im inneren Kasten bis auf $^1/_{10}$ Grad ausglichen. Durch einen Thermoregulator üblicher Konstruktion wurde der Gaszufluß zum Brenner geregelt. Ich ermittelte so folgende Löslichkeiten:

| In 100 ccm Wasser lösten sich: | | Spez. Gew. d. Lösung: |
|---|---|---|
| bei 15° | 3,5200 g Salz | 1,03 |
| bei 18° (Zimmertemperatur) | 3,6711 g » | 1,04 |
| bei 32° | 4,5961 g » | 1,05 |

Zur Kontrolle wurde die Löslichkeit angenähert mit Hilfe von Schleicher- und Schüllschen Extraktionshülsen bestimmt und ungefähr die gleichen Werte wie oben erhalten.

## Natriumtetramolybdat.

Nach der in der Einleitung schon angegebenen allgemeinen Methode zur Darstellung tetramolybdänsaurer Salze nach Ullick[1]) wird das Natriumtetramolybdat durch schnelles Verdunstenlassen (in Tropfen auf einer Glasplatte) einer mit Molybdänsäure gesättigten Natriumkarbonatlösung dargestellt. Es bildet nach ihm ein durchsichtiges leicht lösliches Gummi von der Zusammensetzung $2\,(Mo_4O_{13}Na_2)\cdot 11\,H_2O$.

Ein krystallisiertes Natronsalz $Na_2O\cdot 4\,MoO_3\cdot 6\,H_2O$ erhielt derselbe Forscher einmal als Nebenprodukt bei der Darstellung des achtfach-sauren Salzes, als er zufällig eine etwas geringere Menge Salzsäure, als zur Bildung des letzteren Salzes gerade notwendig ist, nahm. Nachdem aus der Flüssigkeit das achtfach-saure Salz auskrystallisiert war, schied sich das vierfach saure Salz ab. Um vom Zufall unabhängig zu sein, versuchte er die Darstellung durch Versetzen der ziemlich konzentrierten Lösung des Salzes, $Na_2O\cdot MoO_3\cdot H_2O$, mit der nötigen Menge Salzsäure von

[1]) Annal. d. Chemie u. Pharm. 144. 325.

bestimmtem Gehalt. Es krystallisiert gewöhnlich in glänzenden Krusten, die ein Aggregat sehr kleiner Krystalle sind. Unter dem Mikroskop betrachtet, sind es lauter gleichartige Krystalle. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heißem Wasser jedoch sehr leicht. Man kann es ohne Schwierigkeit rein erhalten und von etwa beigemengtem Kochsalz und achtfach-saurem Salz durch Abwaschen mit kaltem Wasser befreien, da letzteres Salz in kaltem Wasser sehr leicht löslich ist.

Ebenso[1]) entsteht das Tetramolybdat bei freiwilligem Verdunsten einer mit ein oder zwei Molekülen Natriumkarbonat versetzten Lösung des sauren Tetramolybdats, der, um Abscheidung von Trimolybdat zu verhüten, Kochsalzlösung zugesetzt wird. Auch dieses Salz ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich.

Ein saures tetramolybdänsaures Salz, $Mo_4O_{13}Na_2H_2 \cdot 8H_2O$ erhält Ullick aus einer mit der berechneten Menge Salzsäure versetzten Lösung des normalen Salzes in schönen großen monoklinen Krystallen. Es ist in heißem und kaltem Wasser sehr leicht löslich; an der Luft wird es opak und brüchig, schmilzt unter der Rotglut und erstarrt blättrig-krystallinisch.

Zur Darstellung des normalen Natriumtetramolybdates verfuhr ich wie Ullick folgendermaßen: 92,8 g Natriummolybdat, $Na_2O \cdot MoO_3 \cdot 2H_2O$, wurden in der Wärme mit sehr wenig Wasser gelöst und zu der noch warmen Lösung unter beständigem Umrühren aus einer Bürette tropfenweise $2 \times 110$ ccm einer Salzsäure zufließen gelassen, die in 1 ccm 0,1993 g HCl enthielt. Der sich zunächst bildende weiße Niederschlag verschwand beim jeweiligen Umrühren; die Flüssigkeit färbte sich gelb-grünlich. Beim Stehen schied sich das Salz über Nacht nach etwa 12 Stunden in einzelnen glasglänzenden kleinen Nadeln oder in strahlig um einen Mittelpunkt gruppierte Nadelbüschel aus. Diese wurden abgesogen, mit kaltem Wasser mehrmals gewaschen und durch Durchsaugen von Luft getrocknet.

[1]) Ullick, Annal. d. Chemie u. Pharm. 144, S. 329.

Analysen: a) 0,1154 g Substanz verbrauchten 6,2 ccm einer $^1/_{10}$ N. Thiosulfatlösung (1 ccm entsprechend 0,0144 g $MoO_3$) entsprechend 77,39 % $MoO_3$.

b) 0,1372 g Substanz verbrauchte 7,38 ccm einer $^1/_{10}$ N. Thiosulfatlösung entsprechend 77,50 % $MoO_3$.

c) 0,2722 g Substanz lieferten beim Erhitzen im Porzellantiegel 0,413 g entsprechend 14,28 % Wasser.

Analysenresultate.

| Berechnet für $Na_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 6\,H_2O$ | Gefunden: |
|---|---|
| $Na_2O$: 8,31 | — |
| $MoO_3$: 77,21 | 77,37; 77,50 % |
| $H_2O$ : 14,48 | 14,82 %. |

Das Salz hat demnach die von Ullick angegebene Zusammensetzung [1]).

In einem zweiten Versuche, den ich ähnlich dem vorigen, nur unter anderen Bedingungen der Konzentration der Lösungen anstellte, erhielt ich weiße, an der Oberfläche glänzende Krusten, welche unter dem Mikroskop betrachtet, aus einzelnen kleinen Kristallen zu bestehen schienen, die sich auf einer amorphen weißen Haut abgesetzt zu haben schienen. Durch Auswaschen mit kaltem Wasser beide Salze zu trennen, war unmöglich. Die Krusten waren schwer in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser löslich. Die Lösung gab mit Ferrocyankaliumlösung eine rein braune Färbung. Ullick [2]) gibt an, unter gleichen Bedingungen

[1]) Dasselbe Tetramolybdat wurde durch Umsetzung äquivalenter Mengen von Ammontetramolybdat mit Natriumsulfat erhalten, wobei letzteres Salz im Überschuß vorhanden war, um die Bildung von Doppelsalzen zu verhindern. In seinem Aussehen und in seinen Eigenschaften war es dem vorigen Salze ganz gleich.

Analysen: a) 0,1200 g Substanz verbrauchten 6,85 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,01354 g) entsprechend 77,29 % $MoO_3$.

b) 0,1657 g Substanz lieferten 0,0031 g $Na_2SO_4$ entsprech. 8,30 % $Na_2O$.

Analysenresultate.

| Berechnet für $Na_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 6\,H_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| $Na_2O$ : 8,31 | 8,30 % |
| $MoO_3$: 77,21 | 77,29 % |
| $H_2O$ : 14,48 | — |

[2]) Ber. Wien Akad. 60 (1869) 314.

vollständig homogene Krusten erhalten zu haben, die aus kleinen glänzenden Krystallen zusammengesetzt waren. Er gibt ihnen die Formel $2\,Na_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 12\,H_2O$. Die von mir erhaltenen Krusten bildeten sich am Boden und an den Wänden der Krystallistionsschale und mußten mit einem Glasstabe losgelöst werden.

Analysen: a) 0,2893 g Subtanz lieferten elektrolytisch 0,1945 $MoO_3$ entsprechend 67,23 % $MoO_3$.

b) Aus dem Elektrolyten wurden nach dem Eindampfen wie Abrauchen mit Schwefelsäure und Glühen 0,0759 g $Na_2So_4$ entsprechend 11,43 % $Na_2O$.

c) 0,2961 g Substanz lieferten, nachdem die Molybdänsäure durch Mercuronitrat ausgefällt worden war, 0,0798 g $Na_2SO_4$ entsprechend 11,29 % $Na_2O$.

d) 0,1111 g Substanz verbrauchten 5,5 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,01354 g) entsprechend 67,63 % $MoO_3$

e) 0,1060 g Substanz verbrauchten 5,3 ccm derselben Thiosulfatlösung entsprechend 67,79 % $MoO_3$.

f) 0,1950 g Substanz verloren beim schwachen Glühen im Platintiegel 0,0408 g gleich 20,93 % Wasser.

g) 0,1918 g Substanz verloren 0,0403 gleich 21,01 % Wasser.

Analysenresultate.

| Berechnet für $Na_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 6{,}5\,H_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| $Na_2O$ : 10,68 | 11,29; 11,43 % |
| $MoO_3$ : 68,28 | 67,23; 67,63; 67,79 % |
| $H_2O$ : 21,14 | 20,93; 21,01 % |

Die Zusammensetzung des Salzes gibt mithin die Formel des Trimolybdates $2\,[Na_2O \cdot 3\,MoO_3] \cdot 13\,H_2O$.

In einem dritten Versuch verfuhr ich folgendermaßen: Zu 100 g Natriummolybdat, $Na_2O \cdot MoO_3 \cdot 2\,H_2O$, wurden 138 ccm Salzsäure (1 ccm gleich 0,16293 g HCl) zufließen gelassen. Die Lösung färbte sich grünlich und gab mit Ferrocyankalium eine rotbraune Färbung Da sich auch nach mehreren Tagen nicht die erwarteten, im ersten Versuch beschriebenen Nadeln ausschieden, dampfte ich auf dem Wasserbade ein, worauf sich reichliche Mengen von

Kochsalzkrystallen ausschieden. Auf der Oberfläche der Lösung bildeten sich nach dem Erkalten die von Ullick beschriebenen glasglänzenden Krusten. Sie waren zunächst farblos, wurden aber durch partielle Reduktion der Säure bald grünlich gefärbt. Sie waren an der Luft und auch im Präparatenglase zersetzlich. In kaltem wie in warmem Wasser waren sie leicht löslich; die Lösung gab mit Ferrocyankalium die charakteristische rotbraune Färbung der Tetramolybdate. Auch gegen andere Reagentien verhielten sie sich so wie die Lösung des Ammoniumtetramolybdates. Eine Analyse des Salzes habe ich nicht ausgeführt. Ullick gibt ihm wie schon erwähnt die Formel $Na_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 6\,H_2O$.

Gab ich in diesem Versuch die Salzsäure zu schnell zu oder war die Lösung beim Zusetzen der Säure schon erkaltet, so schied sich sofort ein amorphes weißes Salz ab in Form eines Niederschlages, welches abgesogen und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Nach dem Auswaschen bildete das Salz eine glasartige Masse, die in kaltem und warmem Wasser leicht löslich war. Mit Ferrocyanlösung erhielt ich die rotbraune Färbung der Tetramolybdate.

Analysen: a) 0,1178 g Substanz verbrauchten 12,6 ccm Thiosulfatlösung (1 ccm gleich 0,0072 g) entsprechend 76,09 % $MoO_3$.

b) 0,0987 g Substanz verbrauchten 10,1 ccm Thiosulfatlösung (1 ccm gleich 0,0072 g) entsprechend 74,09% $MoO_3$.

c) 0,1992 g Substanz gaben im Trockenschrank auf ca. 120° C erhitzt 0,0231 g entsprechend 11,59% Wasser ab.

Analysenresultate.

| Berechnet für $Na_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 3{,}5\,H_2O$: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| | | Mittel: |
| $MoO_3$ : 75,01 | 76,09; 74,09. | 75,09% |
| $H_2O$ : 11,27 | 11,59 %. | |

Wie das Ammoniumtrimolybdat bildet sich mithin das Natriumtrimolybdat unter ganz gleichen Bedingungen durch Zersetzung des in der Lösung befindlichen Tetramolybdates.

Die in den vorigen Versuchen erhaltenen Tri- wie Tetramolybdate werden beim Erhitzen grüngelb und schmel-

zen bei Rotglut zu einer dunkelgelben klaren Flüssigkeit unter Abgabe der letzten Anteile von Wasser. Teilweise verflüchtigt sich auch Molybdänsäure. Beim Erkalten erstarrt die Schmelze strahlig-krystallinisch-gelb.

Ein krystallisiertes Natriumtrimolybdat schied sich aus der von den Nadeln des Natriumtetramolybdates, $Na_2O \cdot 4\,MoO_3, 6\,H_2O$, abfiltrierten Mutterlauge in großen, glasglänzenden, durchsichtigen, aller Wahrscheinlichkeit nach monoklinen Krystallen aus. Sie waren leicht in kaltem, noch leichter in heißem Wasser löslich zu einer klaren Lösung, die mit Ferrocyankalium eine braune Färbung gab. Im Präparatenglase waren sie, ohne zu verwittern, haltbar. An der Luft, besonders schnell im Exsiccator, verwitterten die Krystalle unter Wasserabgabe und wurden undurchsichtig trübe. Beim Erwärmen schmolzen sie leicht in ihrem Krystallwasser, wurden trübe und backten zu einer weißen Masse zusammen. Bei Rotglühhitze schmolzen sie zu einer klaren tiefgelben Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch-weiß erstarrte. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt, ausgewaschen und durch Durchsaugen von Luft getrocknet.

Analysen: a) 0,1475 g Substanz verbrauchten 6,62 ccm Thiosulfatlösung (1 ccm gleich 0,01463 g) entsprechend 65,66 % $MoO_3$.

b) 0,1302 g Substanz verbrauchten 5,82 ccm Thiosulfat gleich 65,47 %.

c) 0,2312 g Substanz verloren beim Erhitzen auf Rotglut 0,0569 g entsprechend 24,61 % $H_2O$.

Analysenresultate.

| Berechnet für $Na_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 9\,H_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| $Na_2O$ : 9,46 | — |
| $MoO_3$ : 65,86 | 65,66; 65,47 % |
| $H_2O$ : 24,69 | 24,61 %. |

Dasselbe Salz erhielt ich bei meinen Versuchen, die genaue Löslichkeit des Natriummolybdates in Wasser festzustellen. Aus der konzentrierten Lösung des Tetramolybdates schieden sich beim Stehen große bis 1,5 ccm lange

durchsichtige glasglänzende Krystalle ab. In ihren Eigenschaften waren sie den oben beschriebenen ganz gleich.

Analysen: a) 0,1554 g Substanz verbrauchten 8,6 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,01463 g) entsprechend 65,37% $MoO_3$.

b) 0,1240 g Substanz verbrauchten 5,56 ccm derselben Thiosulfatlösung entsprechend 65,59% $MoO_3$.

c) 0,3613 g Substanz verloren beim vorsichtigen Glühen an der Luft 0,0889 g entsprechend 24,61% Wasser.

Analysenresultate.

| Berechnet für $Na_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 9\,H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $Na_2O$ | 9,46 | — |
| $MoO_3$ | 65,86 | 65,59; 65,37% |
| $H_2O$ | 24,69 | 24,61%. |

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, werden derartige Trimolybdate allgemein nach Ullick[1]) durch Kochen von kohlensauren Alkalien mit viel Molybdänsäure, Filtrieren und freiwilligem Verdunstenlassen der Lösung hergestellt. Sie sind nach diesem Forscher eine interessante, wohl charakterisierte Gruppe, die sich dadurch auszeichnet, daß alle Glieder, so wie sie sich aus ihren Lösungen abscheiden, abgesehen von der Farbe ein gleiches Aussehen haben. Sie treten nämlich sämtlich in blumenkohlartigen Massen auf, die aus lauter zusammenhängenden Warzen von verschiedener Größe gebildet sind. Unter der Lupe erkennt man deutlich eine radialfasrige Struktur dieser Warzen, welche durch die zentrale Anordnung zahlreicher äußerst feiner nadelförmiger Krystalle entstanden ist. Die Massen zeigen Seidenglanz. Aus verdünnten Lösungen setzen sich diese Salze gewöhnlich als voluminöse flockige Niederschläge ab, die aus einer verfilzten Masse von wirr durcheinanderliegenden nadelförmigen Krystallen bestehen. Die Salze dieser Gruppe haben ferner die Eigenschaft, daß sie in kaltem Wasser sehr schwer, dagegen ungemein leicht in heißem Wasser löslich sind. Kleine Mengen heiß bereiteter konzentrierter Lösungen erzeugen bei schnellem Verdunstenlassen und zwar in der Weise, daß man einzelne Tropfen

[1]) Annal. d. Chemie u. Pharm. 144, 223.

der konzentrierten Lösung auf eine Glasplatte fallen läßt, amorphe durchsichtige spröde gummiartige Massen, die Basis und Säure in demselben Verhältnis 1:3 enthalten wie die krystallisierten Salze, allerdings einen geringeren Wassergehalt besitzen. Ullick empfiehlt für die Vornahme solcher Versuche Räume, deren Luft trocken ist und zirkuliert, wie z. B. in Lokalen, die mittelst Luftheizung erwärmt werden. An feuchter Luft gelingen die Versuche nur schwierig, wohl aber, wenn man die Glasplatte mit der aufgetropften Lösung einem Luftzuge aussetzt, oder, jedoch minder gut, wenn man sie auf etwa 30—35° erwärmt.

Die von mir erhaltenen amorphen Trimolybdate des Ammoniums und Natriums wie auch die weiter oben beschriebenen des Kaliums sind in ihren Eigenschaften dem von Ullick beschriebenen Natriummolybdat, $Na_2O \cdot MoO_3 \cdot 4\,H_2O$, im großen ganzen ähnlich. Sie sind in kaltem Wasser schwer löslich, in heißem dagegen leicht; die Lösung st klar und hinterläßt keinen Rückstand; mit Ferrocyankaliumlösung färbt sie sich braun. Nach längerem Aufbewahren der Salze gibt die Lösung mit Ferrocyankalium eine schmutzig-grüne Färbung.

Ich versuchte das Natriumtetramolybdat ebenfalls in einer Reihe nacheinander angestellter Versuche nach der von Ullick angegebenen allgemeinen Methode herzustellen, ohne zu einem befriedigenden Resultat zu gelangen.

1. Versuch: In einem Erlenmeyer kochte ich Natriumkarbonat mit überschüssiger Molybdänsäure und Wasser zusammen. Letzteres war nur in geringem Maße vorhanden. Die von mir verwandte Molybdänsäure war frei von feuerfesten Bestandteilen. Ich prüfte sie derart, daß ich eine Probe im Platintiegel unter freiem Zutritt von Luft und starker Rotglühhitze vollständig verflüchtigte. Ich filtrierte nach längerem Kochen des Gemenges die überschüssige Molybdänsäure ab und brachte die klare Lösung in Tropfen auf eine Glasplatte, die ich dem Luftzuge aussetzte, und erhielt ein weißes amorphes Salz, leicht löslich in heißem, dagegen schwer in kaltem Wasser. Die Lösung gab mit

Ferrocyankaliumlösung eine braune Färbung, die beim Stehen allmählich grünbraun wurde.

Analysen: a) 0,1211 g Substanz verbrauchten 12,8 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,0072 g) entsprechend 76,10% $MoO_3$.

b) 0,1036 g Substanz verbrauchten 11,02 ccm derselben Thiosulfatlösung entsprechend 76,60% $MoO_3$.

c) 0,1390 g Substanz verbrauchten 14,62 ccm Thiosulfat entsprechend 75,66% $MoO_3$.

d) 0,1243 g Substanz verloren bei ca. 120° C 0,0079 g gleich 6,36% Wasser.

e) 0,1226 g Substanz verloren bei ca. 120° 0,0077 g gleich 6,28% Wasser.

Analysenresultate.

| Berechnet für $5\,Na_2O \cdot 12\,MoO_3 \cdot 8\,H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $Na_2O$ | 17,61 | — |
| $MoO_3$ | 76,05 | 76,10; 76,60; 75,66% |
| $H_2O$ | 6,34 | 6,36; 6,28%. |

Berechnet für $Na_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 2\,H_2O$:

| | |
|---|---|
| $Na_2O$ | 14,66 |
| $MoO_3$ | 78,83 |
| $H_2O$ | 6,51. |

Die Zusammensetzung des Salzes stimmt also eher auf die Formel des Paramolybdates wie auf die des Trimolybdates; das Tetrasalz wurde sicher nicht gefunden. Aus der braunen Färbung, die das Salz mit Ferrocyankaliumlösung gab, scheint hervorzugehen, daß es sich um das Trimolybdat, wenn auch um ein teilweise zersetztes handelt. Es kann sich auch um ein Gemisch verschiedener Salze handeln.

2. Versuch: Ich erwärmte die in Tropfen auf einer Glasplatte ausgebreitete Lösung vorsichtig über dem Bunsenbrenner, bis sie zu eisblumenartigen durchsichtigen Krystallen erstarrte. Unter der Lupe betrachtet, schienen sie aus einzelnen langen Nadeln zusammengesetzt zu sein. Sie lösten sich leicht in heißem, schwerer in kaltem Wasser; die Lösung gab mit Ferrocyankaliumlösung keine Färbung.

Analysen: a) 0,1174 g Substanz verloren bei ca. 120° 0,0332 g entsprechend 28,28% $H_2O$.

b) 0,1468 g Substanz verloren bei ca. 120° 0,0378 g gleich 26,58 % $H_2O$.

c) 0,1535 g Substanz verbrauchten 6,45 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,0144 g $MoO_3$) entsprechend 60,51 % $MoO_3$.

d) 0,0950 g Substanz verbrauchten 3,95 ccm derselben Thiosulfatlösung entsprechend 60,00 % $MoO_3$.

Analysenresultate.

| Berechnet für $5\,Na_2O \cdot 12\,MoO_3 \cdot 44\,H_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| $Na_2O$ : 11,19 | — |
| $MoO_3$ : 60,46 | 60,51; 60,00 % |
| $H_2O$ : 28,35 | 28,28; 26,58 %. |

3. Versuch: Ich verfuhr genau wie Ullick, der eine ziemlich konzentrierte Lösung des Salzes $Na_2O \cdot MoO_3 \cdot 2\,H_2O$ zum Kochen erhitzt und während des Siedens solange Molybdänsäure einträgt, als dieselbe noch gelöst wird. Die Lösung wurde auf eine erwärmte Glasplatte getropft und einem warmen Luftzuge ausgesetzt. (Der Versuch wurde in einem mit Luftheizung erwärmten Raume ausgeführt.) Ich erhielt die von Ullick beschriebenen weißen undurchsichtigen blumenkohlartigen Krusten, die er für Trimolybdat ausgibt. Sie waren leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser; mit Ferrocyankaliumlösung gab die Lösung des Salzes keine Färbung.

Analysen: a) 0,1133 g Substanz verloren beim vorsichtigen Glühen 0,0175 g entsprechend 15,48 % $H_2O$.

b) 0,1202 g Substanz verloren 0,0185 g gleich 15,38 % Wasser.

c) 0,1133 g Substanz verbrauchten 5,3 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,0144 g) entsprechend 67,36 % $MoO_3$.

d) 0,0944 g Substanz verbrauchten 4,4 ccm derselben Thiosulfatlösung entsprechend 67,12 % $MoO_3$.

e) 0,0949 g Substanz lieferten elektrolytisch 0,0654 g entsprechend 66,74 % $MoO_3$.

f) In dem Elektrolyten fanden sich 0,0370 g $Na_2SO_4$ entsprechend 17,03 % $Na_2O$.

Analysenresultate.

| Berechnet für $5\,Na_2O \cdot 12\,MoO_3 \cdot 20\,H_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| $Na_2O$ : 13,00 | 17,03 % |
| $MoO_3$ : 72,00 | 67,36; 67,12; 66,74 % |
| $H_2O$ : 15,00 | 15,38; 15,48 %. |

Das Salz stimmt mithin nur sehr angenähert auf das Paramolybdat, wonach anzunehmen ist, daß sich neben diesem Salz noch andere Salze von geringerem Molybdänsäuregehalt ausgeschieden haben. Das Trimolybdat noch das Tetramolybdat kommen auf keinen Fall in Frage, um so mehr, als die Lösung mit Ferrocyankaliumlösung keine Färbung gab.

4. Versuch: Ich wandte einen nur geringen Überschuß von Molybdänsäure und eine große Menge Wasser an. Nach dem Verdunstenlassen der filtrierten klaren Lösung in Tropfen auf einer Glasplatte erhielt ich eine weiße krystallinische Masse, leicht löslich in kaltem und warmem Wasser; die Lösung gab mit Ferrocyankaliumlösung keine Färbung. Die Kryställchen, unter der Lupe betrachtet, schienen kleine feine Nädelchen, wahrscheinlich Prismen des monoklinen Systems zu sein.

Analysen: a) 0,1000 g Substanz verbrauchten 13,0 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,0072 g) entsprechend 93,60 % $MoO_3$.

b) 0,1032 g Substanz verbrauchten 13,4 ccm Thiosulfat entsprechend 93,49 % $MoO_3$.

c) 0,1062 g Substanz verbrauchten 13,8 ccm Thiosulfat entsprechend 93,50 % $MoO_3$.

d) 0,1030 g Substanz verloren im Trockenschrank bei ca. 120° 0,0008 g entsprechend 0,77 % $H_2O$.

e) 0,1199 g Substanz verloren bei 120° C 0,0007 g entsprechend 0,59 % $H_2O$.

Analysenresultate.

| Berechnet für $Na_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot {}^1/_2\,H_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| $Na_2O$ : 6,44 | — |
| $MoO_3$ : 92,83 | 93,50; 93,49; 93,60 % |
| $H_2O$ : 0,73 | 0,77; 0,59 %. |

5. Versuch: Die ziemlich konzentrierte filtrierte Lösung von überschüssiger Molybdänsäure in Natriumkarbonat wurde auf eine vorher stark erwärmte Glasplatte getropft und über der freien Flamme schnell verdunstet. Es bildete sich auf der Glasplatte eine spröde, glasartige, teils durchsichtige, teils undurchsichtige amorphe Masse, die von der Glastafel abblätterte. Vor dem Festwerden der Lösung fühlte sich das Salz gummiartig an. Es war in kaltem wie heißem Wasser sehr leicht löslich; die Lösung war wie das Salz leicht grünlich gefärbt und gab mit Ferrocyankaliumlösung eine rotbraune Färbung. In der Hitze wurde das Salz weiß und undurchsichtig und schmolz bei Rotglut zu einer braunen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten schwarz und strahlig-krystallinisch erstarrte.

Analysen: a) 0,1415 g Substanz verloren beim Glühen 0,0182 g entsprechend 12,86 % Wasser.

b) 0,1866 g Substanz verloren 0,0251 g entsprechend 12,91 % Wasser.

c) 0,1119 g Substanz verbrauchten 6,2 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,01355 g) entsprechend 75,01 % $MoO_3$.

d) 0,1244 g Substanz verbrauchten 6,9 derselben Thiosulfatlösung entsprechend 75,10 % $MoO_3$.

e) 0,1594 g Substanz gaben, nachdem die Molybdänsäure durch Elektrolyse entfernt war, 0,0411 g $Na_2SO_4$ entsprechend 11,24 $Na_2O$.

0,1838 g Substanz gaben, nachdem die Molybdänsäure durch Merkuronitrat ausgefällt war, 0,0450 g $Na_2SO_4$ entsprechend 10,67 % $Na_2O$.

Analysenresultate.

| Berechnet für $Na_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 4\,H_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| $Na_2O$ : 10,95 | 11,24; 10,67 % |
| $MoO_3$ : 76,32 | 75,10; 75,01 % |
| $H_2O$ : 12,73 | 12,91; 12,86 % |

Ullick will auf diesem Wege ein Tetramolybdat von der Zusammensetzung $2\,Na_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 11\,H_2O$ erhalten haben. Die Beschreibung seines Salzes paßt sehr gut zu der von mir dargestellten amorphen Masse und ist zweifel-

haft mit dieser identisch. Meine Analysen stimmen entgegen denen von Ullick[1]) auf das Trimolybdat $Na_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 4\,H_2O$.

Andere Wege, die ich einschlug, um ein Natriumtetramolybdat darzustellen, führten zu keinem Ziele. So schlägt Junius, wie in der Einleitung erwähnt, als leichte und bequeme Art, Tetramolybdate darzustellen, vor, durch Titration mit einer Säure unter Anwendung von Methylorange als Indikator die Para- und ebenso die normalen Salze in die vierfach-sauren Salze überzuführen. Trotz verschiedener Versuche konnte ich kein Salz erhalten, in dem Basis zu Säure sich wie 1:4 oder wie 1:3 verhielten. Durch Elektrolyse einer Natriummolybdatlösung, bis die Anodenflüssigkeit auf Lackmus sauer reagierte, erhielt Junius ein Natriummolybdat von der Zusammensetzung $Na_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 11\,H_2O$. Durch Übersättigung der Anodenflüssigkeit mit Kochsalz, sodaß sich kein Trimolybdat bilden kann, müßte ein Natriumtetramolybdat zu erhalten sein. Meine Versuche in dieser Hinsicht verliefen resultatlos, da ich nicht einmal ein Trimolybdat, sondern nur Salze von geringerem Molybdänsäuregehalt erhalten konnte. Die Löslichkeit des Natriumtetramolybdates bestimmte ich mit Hilfe eines Pyknometers. Ich stellte mir eine konzentrierte Lösung des nadelförmigen Tetramolybdates $Na_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 6\,H_2O$ dar. Aus der syrupdicken Lösung schieden sich nach einigem Stehen die oben beschriebenen Krystalle des Natriumtrimolybdates aus; von diesen wurde die überstehende gesättigte Lösung abgegossen und im Pyknometer gewogen. Ob in der Lösung Tri- oder Tetramolybdat vorhanden war, konnte ich nicht entscheiden, jedenfalls hatte sich das beständigere Salz, das Trimolybdat in fester Form ausgeschieden und das unbeständigere Salz, das Tetramolybdat, blieb in der Lösung weiter bestehen.

**Löslichkeit des Natriumtetramolybdates.**

| 100 ccm Wasser lösen bei: | | Spez. Gew. d. Lösung: |
|---|---|---|
| 21° C | 28,39 g $Na_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 6\,H_2O$. | 1,47. |

[1]) Ber. Wien. Akad. 60 (1869) 314.

## Kaliumtetramolybdat.

Bei ihren Untersuchungen über das Kaliumtrimolybdat erhielten Svanberg und Struve[1]) ein Kaliumtetramolybdat von der Zusammensetzung $K_2O \cdot 4\,MoO_3$ als weißes krystallinisches wasserfreies Pulver. In Wasser war es unlöslich; es war leicht schmelzbar und erstarrte krystallinisch. Sie stellten es dar dadurch, daß sie zu einer Lösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Kali einen großen Überschuß von Salpetersäure setzten. Sie erhielten augenblicklich einen bedeutenden voluminösen Niederschlag, der sich nach und nach vergrößerte. Man konnte in ihm verschiedene krystallinische und unkrystallinische Substanzen unterscheiden. Das krystallinische ließ sich durch heißes Wasser ausziehen, während ein amorpher Rückstand blieb. Dieses amorphe weiße Pulver, das sich bald sehr gut auf einem Filter sammeln und auswaschen ließ, bald aber immer durch die Poren des Filters hindurchging, war je nach der Menge der hinzugefügten Salpetersäure ein vierfach- oder ein fünffach molybdänsaures Kalium. Ein Gemenge von Molybdänsäure mit etwas kalihaltiger Molybdänsäure war es nicht, denn beim Erhitzen in einem Platintiegel schmolz es und keine Spur von Molybdänsäure verflüchtigte sich, selbst beim stärksten Glühen.

Andere Angaben über ein tetramolybdänsaures Kalium sind in der Literatur nicht vorhanden.

Ein saures tetramolybdänsaures Kalium von der Zusammensetzung $K_2O \cdot H_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 12\,H_2O$ stellt Ullick[2]) durch Lösen von Kaliumtrimolybdat in einer Lösung von löslicher Molybdänsäure dar, wobei sich plötzlich ein reichlicher krystallinischer Niederschlag abscheidet. Beim Erwärmen löst er sich und die filtrierte Lösung setzt beim Erkalten stark glänzende Krystalle ab von obiger Zusammensetzung.

Rosenheim[3]) erhält das Salz in etwas grünlich gefärbten Prismen durch Einleiten von $SO_2$ in die wässerige

[1]) J. f. pr. Chem. 44. 257.
[2]) Annal. 144, (1867) 320.
[3]) Z. f. anorg. Chem. 15, (1897) 180.

Lösung des Kaliumtetramolybdates. Es verhält sich beim Erhitzen wie das entsprechende Natriumsalz und zersetzt sich durch Wasser unter Abscheidung eines weißen wasserlöslichen Pulvers.

Ausgehend von den Untersuchungen von Svanberg und Struve versuchte ich das tetramolybdänsaure Kalium zunächst durch Versetzen einer Kaliummolybdatlösung mit der berechneten Menge Salzsäure zu erhalten. Ich verwandte Lösungen, die je 30 g $K_2MoO_4$ enthielten und setzte aus einer Bürette allmählich unter Umrühren 34,0 ccm einer Salzsäure zu, die 0,1975 g HCl in einem ccm enthielt. Bei jedem Hineinfallen eines Tropfens von Säure entstand ein Niederschlag, der sich bald wieder auflöste. Bevor jedoch die ganze Menge berechneter Säure zugesetzt wurde, hatten sich bereits reichliche Mengen eines Niederschlages ausgeschieden, der aus einzelnen kleinen Krystallen bestand. Unter der Lupe betrachtet, erwiesen sie sich als feine Nadeln. Solange wie die Säure zugegeben wurde, schieden sich diese Krystalle ab. Sie wurden abgesogen, nachdem sie längere Zeit in der Lösung gestanden hatten, und mit Wasser sehr oft ausgewaschen. Sie waren in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem Wasser leichter löslich. Mit Ferrocyankaliumlösung gab die Lösung der Krystalle eine schmutzig-grüne Färbung. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser sind die Krystalle leicht zu reinigen.

Analysen: a) 0,1220 g Substanz verbrauchten 12,6 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,072 g) entsprechend 74,30% $MoO_4$.

b) 0,1274 g Substanz gaben bei ca. 120° C erhitzt 0,0120 g $H_2O$ entsprechend 9,42% Wasser ab.

Analysenresultate.

| Berechnet für $K_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 3\,H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $K_2O$ | 16,12 | — |
| $MoO_3$ | 74,48 | 74,36% |
| $H_2O$ | 9,40 | 9,42% |

An Stelle des erwarteten Tetrasalzes erhielt ich mithin das Trimolybdat $K_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 3\,H_2O$.

Dasselbe Salz erhielt ich beim Titrieren einer normalen Kaliummolybdatlösung mit Methylorange auf Rot. Es schied sich dasselbe Salz aus, das ich beim vorigen Versuch erhielt, allerdings schon lange bevor sich die Flüssigkeit gerötet hatte. Eine Analyse des Salzes habe ich nicht vorgenommen.

Nach Svanberg und Struve[1]) ist das zuerst auskrystallisierende Salz ein Doppelsalz aus dreifach-molybdänsaurem und neutralem molybdänsaurem Kali. Durch Behandeln mit Wasser geht es in die einfach-dreifachsaure Verbindung über. Diese Zersetzung erfordert einige Tage Zeit, will man sie beschleunigen, so muß man die Flüssigkeit erwärmen. Wendet man größere Quantitäten von dem Doppelsalze an, so verdickt sich bei der Ausscheidung des dreifach-sauren Kalis die Flüssigkeit so stark, daß alles zu einer steifen Masse gesteht. Ist die Zersetzung erfolgt, d. h. nimmt nach einiger Zeit der Niederschlag nicht mehr an Konsistenz und Volumen zu, so gibt man die ganze Masse auf ein Filter und wäscht es mit Wasser sorgfältig aus. Das reine Salz wird am besten an der Luft getrocknet. Ich stellte mein oben beschriebenes Salz in gleicher Weise dar und kann die Untersuchungen von Svanberg und Struve bestätigen, wenngleich die Färbung der Lösung des Salzes mit Ferrocyankaliumlösung nicht für ein Trimolybdat spricht.

Nach der allgemeinen Ullickschen Methode ein Kaliumtetramolybdat zu erhalten, gelang mir ebenso wenig wie nach ihr ein entsprechendes Natriumsalz darzustellen.

1. Versuch: Ich kochte eine konzentrierte Lösung von Kaliumkarbonat mit überschüssiger Molybdänsäure zusammen und tropfte die filtrierte, etwas grünlich gefärbte Lösung in Tropfen auf eine Glasplatte, die ich einem warmen Luftzuge aussetzte. Es schied sich ein amorpher weißer Niederschlag ab, gummiartig und undurchsichtig, in diesem wieder kleine durchsichtige glasglänzende Krystalle, die leicht löslich in Wasser waren. Das amorphe Salz war

[1]) J. f. pr. Chem. 44. 257.

in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich. Die Lösung gab mit Ferrocyankaliumlösung keine Färbung. Es erwies sich als vollkommen identisch mit einem etwas später beschriebenen Kaliumtrimolybdat von der Zusammensetzung $K_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 3\,H_2O$. Durch Analyse wurde es nicht weiter untersucht. Die auf der Glasplatte nebenher ausgeschiedenen Krystalle erwiesen sich als normales Kaliummolybdat $K_2O \cdot MoO_3 \cdot {}^3/_4\,H_2O$.

Analysen: 0,0872 g Substanz verbrauchten 7,0 ccm Thiosulfatlösung (1 ccm gleich 0,0072 g) entsprechend 57,79 % $MoO_3$.

b) 0,0872 g Substanz verloren bei ca. 120° C 0,0049 g gleich 5,62 % Wasser.

Analysenresultate.

| Berechnet für $K_2O \cdot MoO_3 \cdot {}^3/_4\,H_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| $K_2O$ : 37,33 | — |
| $MoO_3$ : 57,21 | 57,79 % |
| $H_2O$ : 5,46 | 5,62 % |

Wie beim Titrieren einer Kaliummolybdatlösung mit Salzsäure erhält also durch eine konzentrierte aus Kaliumkarbonat und überschüssiger Molybdänsäure hergestellte Lösung auf einer Glasplatte ein Gemenge von normalem und dreifach-saurem Kaliummolybdat. Beide Salze müssen erst durch geeignete Behandlung von einander getrennt werden, um das reine Trimolybdat zu erhalten, welches im vorliegenden Falle durch einfache mechanische Trennung geschah.

Um die schnelle Ausscheidung eines Salzes aus einer solchen Lösung, wie sie durch Kochen von Molybdänsäure mit Kaliumkarbonat und Wasser erhalten wird, überschichtete ich sie mit Alkohol und Aether, wobei sich sofort ein weißes krystallinisches Pulver ausschied, welches abgesogen und mit Wasser ausgewaschen wurde. Es war in kaltem schwer, leicht dagegen in heißem Wasser löslich. Mit Ferrocyankaliumlösung gab die Lösung eine hellbraune Färbung. Unter dem Mikroskop betrachtet, waren die

Krystalle prismatisch, wahrscheinlich monoklin oder triklin, durchsichtig und glasglänzend.

Analysen: a) 0,1450 g Substanz verloren beim schwachen Glühen 0,0090 g entsprechend 6,38 % Wasser.

b) 0,1330 g Substanz verloren 0,0085 g gleich 6,39 % Wasser.

c) 0,1084 g Substanz verloren bei ca. 120° C 0,0067 g entsprechend 6,18 % Wasser.

d) 0,1095 g Substanz verbrauchten 11,4 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,0072 g) entsprechend 75,87 % $MoO_3$.

e) 0,1046 g Substanz verbrauchten 11,1 ccm Thiosulfat entsprechend 76,39 % $MoO_3$.

Analysenresultate.

| Berechnet für $K_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 2\,H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $K_2O$ | : 18,61 | — |
| $MoO_3$ | : 75,98 | 76,40; 75,87 % |
| $H_2O$ | : 6,41 | 6,39; 6,39; 6,14 %. |

2. Versuch: Ich brachte die konzentrierte filtrierte Lösung von überschüssiger Molybdänsäure in Kaliumkarbonat auf eine Glasplatte, die ich auf ca. 30—35° über freier Flamme erhitzte, um das Salz schnell zum Auskrystallisieren zu bringen. Es schied sich nach einiger Zeit ein weißes krystallinisches Salz aus, dessen Krystallform unter der Lupe nicht näher bestimmt werden konnte.

Es löste sich leicht in Wasser, kaltem wie warmem; mit Ferrocyankaliumlösung gab die Lösung eine braune Färbung. Beim Erhitzen schmolz es zu einer braunen Flüssigkeit, welche weiß, strahlig-krystallinisch erstarrte.

Analysen: a) 0,0835 g Substanz verbrauchten 4,6 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,01354 g) entsprechend 74,59 % $MoO_3$.

b) 0,0743 g Substanz verloren beim schwachen Glühen 0,0065 g entsprechend 8,75 % Wasser.

Analysenresultate.

| Berechnet für $4\,(K_2O \cdot 3\,MoO_3) \cdot 11\,H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $K_2O$ | : 17,19 | — |
| $Mo_3O$ | : 74,20 | 74,59 % |
| $H_2O$ | : 8,61 | 8,75 %. |

3. Versuch: Ich verfuhr so wie im vorigen Versuch, nur daß ich die Glasplatte vorher stark erwärmte und die Lösung in ganz dünner Schicht auftrug. Ich erhielt ein durchsichtiges glasartiges Salz, aus einzelnen Krystallen bestehend, deren Form nicht bestimmt werden konnte. In seinen Eigenschaften war das Salz dem vorigen gleich.

Analysen: a) 0,1056 g Substanz verloren beim Glühen 0,0055 g entsprechend 5,23 % Wasser.

b) 0,1046 g Substanz lieferten elektrolytisch 0,0805 g entsprechend 76,96 % $MoO_3$.

c) In dem Elektrolyten waren 0,0361 g $K_2SO_4$ entsprechend 18,63 % $K_2O$.

Analysenresultate.

| Berechnet für $K_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 2\,H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $K_2O$ | : 16,43 | 18,63 % |
| $MoO_3$ | : 77,14 | 76,96 % |
| $H_2O$ | : 6,43 | 5,23 %. |

4. Versuch: Ich brachte genau abgewogene Mengen von Kaliumkarbonat und Molybdänsäure zusammen im Verhältnis 1:4, kochte längere Zeit mit Wasser und brachte die filtrierte klare Lösung in Tropfen anf eine Glasplatte, die ich einem warmen Luftzuge aussetzte. Auf der Platte bildete sich ein weißer undurchsichtiger Niederschlag, ganz gleich dem im ersten Versuche gefundenen amorphen Salze, der sich in seinen Eigenschaften und seinem Aussehen ganz so verhielt wie das von Svanberg und Struve gefundene Kaliumtrimolybdat $K_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 3\,H_2O$.

Analysen: a) 0,0987 g Substanz verbrauchten 10,2 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,0072 g $MoO_3$) entsprechend 74,41 % $MoO_3$.

b) 0,1178 g Substanz verbrauchten 11,8 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,0072 g) entsprechend 73,05 % $MoO_3$.

c) 0,1260 g Substanz verbrauchten 12,8 ccm Thiosulfat entsprechend 73,14 % $MoO_3$.

d) 0,1307 g Substanz verloren im Trockenschrank bei ca. 110° 0,0125 g gleich 9,48 % Wasser.

e) 0,1052 g Substanz verloren 0,0098 g entsprechend 9,31 % Wasser.

Analysenresultate.

| Berechnet für $K_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 3\,H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $K_2O$ | : 16,12 | — |
| $MoO_3$ | : 74,48 | 74,41; 73,14; 73,05% |
| $H_2O$ | : 9,40 | 9,48; 9,31%. |

Ein derartiges Trimolybdat von der Zusammensetzung $K_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 3\,H_2O$ erhielt ich auch durch einfaches Verdunstenlassen der im vorigen Versuch hergestellten Lösung. Nach dem Verdunsten des Wassers blieben weiße amorphe Krusten zurück, die sich wie das vorige Trimolybdat in ihren Eigenschaften verhielten.

Analysen: a) 0,1074 g Substanz verbrauchten 11,0 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,0072 g) entsprechend 73,65% $MoO_3$.

b) 0,1098 g Substanz verbrauchten 11,04 ccm Thiosulfat entsprechend 72,27% $MoO_3$.

c) 0,1294 g Substanz verloren 0,0116 g gleich 8,97% $H_2O$.

d) 0,1478 g Substanz verloren 0,0136 g entsprechend 9,20% $H_2O$.

Analysenresultate

| Berechnet für $K_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 3\,H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $K_2O$ | : 16,12 | — |
| $MoO_3$ | : 74,48 | 72,27; 73,65% |
| $H_2O$ | : 9.40 | 8,97; 9,20%. |

Aus all den vorstehenden Versuchen geht klar hervor, daß ein Teil Kali nur drei Teile Molybdänsäure aufzunehmen vermag, daß das allgemeine Ullicksche Verfahren zur Darstellung von Tetramolybdaten wie bei den entsprechenden Natriumsalzen nicht anwendbar ist.

Ein saures tetramolybdänsaures Kalium von der Zusammensetzung, wie sie Ullick und Rosenheim angeben, erhielt ich durch Umsetzung äquivalenter heißer Lösungen von Ammontetramolybdat und Kaliumsulfat; Kaliumsulfat war im Überschuß vorhanden, um die Bildung von Doppelsalzen zu verhindern. Es schieden sich aus der Lösung nach kurzer Zeit kleine weiße seidenglänzende Nadeln aus, die unter dem Mikroskop betrachtet, prismatisch aussahen und anscheinend dem monoklinen System angehörten Sie

lösten sich leicht in warmem Wasser; die Lösung gab mit Ferrocyankaliumlösung eine rotbraune Färbung. Beim Erhitzen wurden sie zunächst grün, dann schwarz und schmolzen bei Rotglut zu einer braunen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten orangefarben krystallinisch erstarrte. Beim Kochen mit Kalilauge erwiesen sie sich ammonfrei.

Analysen: a) 0,1700 g Substanz verloren beim Glühen 0,0283 g entsprechend 16,64 % Wasser.

b) 0,1150 g Substanz verbrauchten 6,6 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,01354 g) entsprechend 77,71 % $MoO_3$.

c) 0,1425 g Substanz verbrauchten 8,2 ccm Thiosulfat entsprechend 77,91 % $MoO_3$.

d) 0,1157 g Substanz gaben, nachdem die Molybdänsäure durch Mercuronitrat ausgefällt war, 0,0137 g $K_2SO_4$ entsprechend 6,39 % $K_2O$.

Analysenresultate.

| Berechnet für $K_2O \cdot H_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 12\,H_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| $K_2O$ : 6,29 | 6,39 % |
| $MoO_3$ : 77,83 | 77,91; 77,71 % |
| $H_2O$ : 15,97 | 16,64 %. |

## Lithiumtetramolybdat.

Angaben über ein Lithiumtetramolybdat sind in der Literatur nicht vorhanden.

Zur Darstellung des Lithiumtetramolybdates ging ich aus von dem von Rammelsberg[1]) und Delafontaine[2]) beschriebenen normalen Salz $5\,Li_2O \cdot 5\,MoO_3 \cdot 2\,H_2O$, welches ich mir nach der Vorschrift von Rammelsberg durch Kochen von 25 g Lithiumkarbonat mit 48,70 g Molybdänsäure mit wenig Wasser herstellte. Unter starker Kohlensäureentwicklung löste sich die Molybdänsäure, die Lösung wurde filtriert und bis zur Trockne auf dem Wasserbade eingedampft. Zuletzt wurde das Salz zwischen Fließpapier getrocknet. Sein Aussehen und seine Eigenschaften passen sehr gut auf die Beschreibung von Rammelsberg.

[1]) Pogg. 128, 311; J. B. 1866. 160.

[2]) Arch. phys. nat. 30 (1867), 235.

Analysen: a) 0,1653 g Substanz verbrauchten 9,5 ccm Thiosulfyt (1 ccm gleich 0,01463 g) entsprechend 79,53% $MoO_3$.

b) 0,2637 g Substanz verloren bei Rotglut 0,0105 g entsprechend 3,99% Wasser,

Analysenresultate.

| Berechnet für $5(Li_2O \cdot MoO_3) \cdot 2H_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| $Li_2O$ : 16,56 | — |
| $MoO_3$ : 79,47 | 79,53% |
| $H_2O$ : 3,97 | 3,99% |

Die von Rammelsberg und Delafontaine aufgestellte Formel besteht demnach zu Recht.

Eine Löslichkeitsbestimmung des Salzes in Wasser mit Hilfe des Pyknometers gab folgenden Wert:

100 ccm wässeriger Lösung enthalten bei:
20° C gelöst 46,13 g $5(Li_2O \cdot MoO_3) \cdot 2H_2O$.
Spezifisches Gewicht der Lösung 1,44.

Nach der Gleichung:

$$4[5(Li_2O \cdot MoO_3) \cdot 2H_2O] + 30HCl =$$
$$= 30LiCl + 5Li_2O \cdot 4MoO_3 + 23H_2O$$

kommen auf 3,624 g normales Lithiummolybdat 30 ccm einer normalen Salzsäure, um das normale Salz in das Tetrasalz überzuführen.

Ich versetzte eine Lösung von 36,24 g normalen Lithiummolybdates in Wasser allmählich unter Umrühren mit 55 ccm einer Salzsäure, die in 1 ccm 0,1993 g HCl enthielt. Der zunächst entstehende weiße Niederschlag löste sich beim jeweiligen Umrühren. Nach Zusatz der Salzsäure reagierte die Lösung vollkommen neutral. Beim Stehen schieden sich kleine weiße durchsichtige glasglänzende Krystalle aus; unter dem Mikroskop betrachtet sahen sie aus wie Rhomboëder und schienen dem triklinen System anzugehören. Sie wurden abgesogen, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Sie waren in warmem Wasser leicht löslich; die Lösung gab mit Ferrocyankalium eine braunrote Färbung. Beim Erhitzen schmolzen sie zu einer braunen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten strahlig-

krystallinisch mit grauschwarzer Farbe, wahrscheinlich infolge von Zersetzung, erstarrte.

Analysen: a) 0,0975 g Substanz verloren bei Rotglut 0,0065 g entsprechend 6,67 % Wasser.

b) 0,1000 g Substanz verloren 0,0069 g entsprechend 6,90 % Wasser.

c) 0,0873 g Substanz gaben elektrolytisch 0,0801 g entsprechend 91,75 % $MoO_3$.

d) In dem Elektrolyten waren 0,0399 g $Li_2SO_4$ entsprechend 1,25 % $Li_2O$.

e) 0,0867 g Substanz gaben elektrolytisch 0,0798 g entsprechend 92,04 % $MoO_3$.

f) In dem Elektrolyten waren 0,0355 g $Li_2SO_4$ entsprechend 1,12 % $Li_2O$.

Analysenresultate.

| Berechnet für $Li_2O \cdot 3\,H_2O \cdot 16\,MoO_3 \cdot 6{,}5\,H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $Li_2O$ | 1,17 | 1,25; 1,12 % |
| $MoO_3$ | 91,98 | 91,75; 92,54 % |
| $H_2O$ | 6,82 | 6,67; 6,90 %. |

Die Zusammensetzung des Salzes stimmt mithin auf ein dreifach-saures Lithiumtetramolybdat.

Ließ ich die mit Salzsäure versetzte Lösung des Lithiummolybdates zur Trockne verdunsten, so schied sich, unter Zersetzung der Krystalle, ein weißgelbes amorphes Pulver ab, leicht löslich in heißem Wasser. Mit Ferrocyankaliumlösung gab die Lösung eine rotbraune Färbung. Beim Erhitzen schmilzt das Pulver zu einer klaren gelben Flüssigkeit, ohne bemerkenswerte Verflüchtigung von Molybdänsäure; beim Erkalten erstarrt es krystallinisch-weiß. Meine Versuche, das Salz zum Krystallieren zu bringen, waren erfolglos. Die Wasserlösung erstarrte nach dem Verdunsten des Wassers zu einer gallertartigen grünlichen Masse.

Analysen: a) 0,1557 g Substanz lieferten elektrolytisch 0,1388 g entsprechend 89,15 % $MoO_3$:

b) In dem Elektrolyten waren 0,0355 g $Li_2SO_4$ entsprechend 6,22 % $Li_2O$.

Analysenresultate.

| Berechnet für $Li_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot H_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| $Li_2O$ : 6,25 | 6,22 % |
| $MoO_3$ : 90,00 | 89,23 % |
| $H_2O$ : 3,75 | — |

Dasselbe Salz erhielt ich, wenn ich die Salzsäure zu einer stark konzentrierten Lösung von Lithimmolybdat hinzusetzte. Auch hier entstand ein weißgelber Niederschlag, der abgesogen und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit kaltem Wasser ausgewaschen und durch Durchsaugen von Luft wie auf dem Wasserbade getrocknet wurde. Das Salz lief beim Trocknen etwas gelblich an, wahrscheinlich infolge geringer Zersetzung.

Analysen: a) 0,0990 g Substanz verbrauchten 5,55 ccm Thiosulfatlösung (1 ccm gleich 0,0144 g) entsprechend 80,73 % $MoO_3$.

b) 0,1100 g Substanz verbrauchten 6,1 ccm Thiosulfat entsprechend 79,85 % $MoO_3$.

c) 0,1468 g Substanz verloren bei ca. 120° C 0,0160 g entsprechend 11,59 % Wasser.

d) 0,1032 g Substanz verloren 0,0182 g entsprechend 12,32 % Wasser.

Analysenresultate.

| Berechnet für $Li_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 4\,H_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| $Li_2O$ : 7,11 | — |
| $MoO_3$ : 80,89 | 80,73; 79,85 % |
| $H_2O$ : 12,00 | 11,59; 12,32 %. |

Mein Versuch, das Lithiumtetramolybdat nach der allgemeinen Ullickschen Methode zu erhalten, war erfolglos. Ich erhielt analog dem Kaliumsalz das Trimolybdat, welches in seinem Aussehen und in seinen Eigenschaften dem durch Titration mit Salzsäure erhaltenen ganz gleich war. Ein Teil der Lösung von überschüssiger Molybdänsäure in Lithiumkarbonat und Wasser wurde auf eine Glasplatte getropft, ein anderer in einer Krystallisationsschale verdunsten gelassen. Das in der Krystallisationsschale sich abgeschiedene Salz war leicht braun gefärbt, wahrscheinlich

infolge von Zersetzung. Es waren blumenkohlartige Krusten, deren Aussehen sehr gut auf das von Ullick als allgemein gültige Aussehen der Trimolybdate paßte. Eine Analyse dieser Krusten gab folgende Resultate:

a) 0,1000 g Substanz verbrauchten 11,0 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,0072 g) entsprechend 79,20% $MoO_3$.

b) 0,0992 g Substanz verbrauchten 10,8 ccm Thiosulfat entsprechend 78,40% $MoO_3$.

c) 0,1036 g Substanz verloren bei ca. 120° 0,0150 g entsprechend 14,48% Wasser.

d) 0,1038 g Substanz verloren 0,0149 g entsprechend 14,36% Wasser.

Analysenresultate.

| Berechnet für $Li_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 4{,}25\,H_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| $Li_2O$ : 5,57 | — |
| $MoO_3$ : 80,22 | 79,20; 78,40% |
| $H_2O$ : 14,21 | 14,48; 14,36%. |

Mithin stimmt die Zusammensetzung des Salzes auf die Formel $4\,(Li_2O \cdot 3\,MoO_3) \cdot 17\,H_2O$. Hiernach teilt das Lithiumoxyd mit dem Kaliumoxyd die Eigenschaft, im gelösten Zustande beim Kochen nicht mehr als drei Teile Molybdänsäure binden zu können.

Durch Umsetzung äquivalenter Mengen von Lithiumsulfat resp. Chlorid mit Ammoniumtetramolybdat erhielt ich das einfach-saure tetramolybdänsaure Lithium in kleinen glasglänzenden durchsichtigen Krystallen, die unter der Mutterlauge das Licht brachen. Eine berechnete Menge Lithiumkarbonat wurde in einem geringen Überschuß von Schwefelsäure gelöst und die berechnete Menge Ammontetramolybdat hinzugegeben. Lithiumsulfat war in ziemlichem Überschuß vorhanden, um die Bildung von Doppelsalzen zu verhindern. Die Mischung wurde zum Sieden erhitzt. Sie färbte sich grünlich. Da sich auch nach längerem Stehen kein Salz ausschied, dampfte ich auf dem Wasserbade stark ein. Nach dem Erkalten schieden sich kleine durchsichtige Nädelchen aus, teils einzeln, teils eisblumenartig zusammengewachsen. Sie wurden abgesogen,

mit Wasser sehr oft gedeckt und zwischen Fließpapier getrocknet. Sie lösten sich leicht und klar, besonders in heißem Wasser; die Lösung gab mit Ferrocyankalium eine rotbraune Färbung. Mit Kalilauge gekocht, erwiesen sich die Krystalle als ammonfrei, es handelte sich mithin um keine Doppelsalze mit Ammonverbindungen. Beim Erhitzen färbte sich das Salz zunächst grün, gab bei Rotglühhitze Molybdänsäure ab, die sich als gelbes Pulver auf der Oberfläche des Salzes absetzte und bei stärkerem Erhitzen sich verflüchtigte.

Analysen: a) 0,1042 g Substanz verbrauchten 12,02 ccm Thiosulfatlösung (1 ccm gleich 0,0072 g) entsprechend 83,06 % $MoO_3$.

b) 0,1039 g Substanz verbrauchten 11,0 ccm derselben Thiosulfatlösung entsprechend 83,26 % $MoO_3$.

c) 0,1020 g Substanz verloren im Trockenschrank bei ca. 120° 0,0150 g entsprechend 14,50 % Wasser.

d) 0,1076 g Substanz verloren 0,0156 g entsprechend 14,71 % $H_2O$.

Analysenresultate.

| Berechnet für $Li_2O \cdot H_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 10\,H_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| $Li_2O$ : 2,16 | — |
| $MoO_3$ : 83,47 | 83,06; 83,26 % |
| $H_2O$ : 14,35 | 14,50; 14,71 %. |

Die Zusammensetzung des Salzes stimmt demnach auf die Formel $Li_2O \cdot H_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 10\,H_2O$. Die etwas zu hohen Werte für den Krystallwassergehalt mögen sich aus der außerordentlich leichten Zersetzung des Salzes in der Hitze erklären.

## Rubidiumtetramolybdat.

Delafontaine und Jörgensen[1]) stellten ein Rubidiumparamolybdat durch Zusammenschmelzen von Rubidiumkarbonat mit überschüssiger Molybdänsäure und Auflösen

[1]) Delafontaine, N. Arch. sc. phys. nat. 30. 323; vergl. S. M. Jörgensen, Gmelin-Kraut, 2. 2 276.

der Schmelze in heißem Wasser dar und gaben ihm die Formel $3\,Rb_2O \cdot 7\,MoO_3 \cdot 4\,H_2O$.

Dieses Salz diente mir als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Rubidiumtetramolybdates und ich stellte mir daher dieses Salz nach den Angaben obiger Forscher her unter Anwendung reiner Ausgangsmaterialien. Beim Zusammenschmelzen im Silbertiegel erhielt ich eine leichtflüssige gelbe Schmelze, die beim Erkalten krystallinisch weiß erstarrte.

Analysen: a) 0,1033 g Substanz verbrauchten 4,34 ccm $^1/_{10}$ N. Thiosulfatlösung (1 ccm gleich 0,00144 g entsprechend 60,49 % $MoO_3$.

b) 0,1538 g Substanz verbrauchten 6,67 ccm $^1/_{10}$ Thiosulfat entsprechend 60,48 % $MoO_3$.

c) 0,2478 g Substanz verloren beim vorsichtigen Glühen 0,0121 g entsprechend 4,89 % Wasser.

Analysenresultate.

| Berechnet für $3\,[3\,Rb_2O \cdot 7\,MoO_3] \cdot 14\,H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $Rb_2O$ | 33,92 | — |
| $MoO_3$ | 61,00 | 60,49; 60,48 % |
| $H_2O$ | 5,08 | 4,89 %. |

Junius[1]), angeregt durch die Untersuchungen, die E. Schäfer[2]) anstellte, um definitiv darüber zu entscheiden, ob den Parawolframaten die Formel $3\,M_2O \cdot 7\,WO_3$ oder $5\,M_2O \cdot 12\,WO_3$ zukommt, untersuchte eine Reihe von Paramolybdaten, um bei diesen festzulegen, ob sie der Formel $3\,M_2O \cdot 7\,MoO_3$ oder $5\,M_2O \cdot 12\,MoO_3$ genügen. Seine Untersuchungen lassen die zweite Formel als am meisten berechtigt erscheinen. Da bei den vor ihm bekannten Paramolybdaten die Differenz in der prozentischen Zusammensetzung nicht groß genug ist, um durch direkte Analyse zu entscheiden, welcher von beiden Formeln der Vorzug zu geben ist, stellte er, ähnlich den Versuchen von Schäfer, Paramolybdate von Metallen mit relativ hohem Atomgewicht dar. Bei diesen ist der Unterschied groß genug, um aus

[1]) Junius, Inaug.-Dissertation, Berlin 1905.
[2]) Inaugural-Dissertation, Berlin 1903.

den Analysenresultaten eine Entscheidung über die beiden Formeln treffen zu können. Derartige Metalle sind das Thallium und das Barium. Wie Schäfer angibt und Junius bestätigt, ist die Analyse der Thalliumsalze sehr zeitraubend und zwar aus dem Grunde, daß die Thalliumsalze äußerst fest an Niederschlägen haften. Trennt man z. B. Thallium in irgend einer Form von Wolframsäure, so muß man die Wolframsäure zunächst drei bis vier Stunden auswaschen, ehe die Waschwasser durch die sehr empfindliche Flammenreaktion kein Thallium mehr anzeigen. Alle diese Thallium enthaltenden Waschwasser müssen natürlich wieder eingedampft werden und machen die Thalliumbestimmung äußerst zeitraubend.

Um die Untersuchungen von Junius über Paramolybdate weiter auszubauen und zu bestätigen, versuchte ich in dem vorliegenden Rubidiumparamolybdat zu entscheiden, ob ihm die Formel $3\,Rb_2O \cdot 7\,MoO_3 \cdot x\,H_2O$ oder $2\,Rb_2O \cdot 12\,MoO_3 \cdot x\,H_2O$ zukommt. Da mir die Analyse eines Thalliumparamolybdates nach vorausgesagtem zu umständlich und zu ungenau der immer zu gering erhaltenen Werte für $Tl_2O$ wegen erschien, so beschränkte ich mich auf die Darstellung und Analyse einer Umsetzung von Bariumchlorid und Rubidiumparamolybdat. Ich versetzte eine siedende Bariumchloridlösung mit einer gleichfalls heißen Lösung von Rubidiumparamolybdat und kochte einige Zeit. Beim Erkalten trübte sich allmählich die Lösung und setzte nach längerem Stehen einen weißen amorphen Niederschlag ab. Dieser wurde abgesaugt und durch Durchsaugen von Luft getrocknet.

Analysen: a) 0,1021 g Substanz verbrauchten 9,0 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,0072 g) entsprechend 63,46% $MoO_3$.

b) 0,1000 g Substanz verbrauchten 8,7 ccm derselben Thiosulfatlösung entsprechend 62,24% $MoO_3$.

c) 0,1021 g Substanz gaben mit Schwefelsäure gefällt 0,0410 g $BaSO_4$ entsprechend 26,81% BaO.

d) 0,1000 g Substanz gaben mit Schwefelsäure gefällt 0,0408 g entsprechend 26,94% BaO.

Analysenresultate.

| Berechnet für $5\,BaO \cdot 12\,MoO_3 \cdot 16\,H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $BaO$ | 27,56 | 26,94; 26,81 % |
| $MoO_3$ | 62,07 | 63,46; 62,64 % |
| $HO_2$ | 10,35 | — |

Berechnet für $3\,BaO \cdot 7\,MoO_3 \cdot 9\,H_2O$:

$BaO$ : 28,23 %
$MoO_3$ : 61,46 %
$H_2O$ : 10,31 %.

Nach vorstehenden Analysen besteht die Formel $5\,Rb_2O \cdot 12\,MoO_3 \cdot x\,H_2O$ zu Recht.

Ich bestimmte die Löslichkeit des Rubidiumparamolybdates in Wasser mit Hilfe des Pyknometers und fand folgenden Wert:

100 ccm Lösung enthalten gelöst bei 24° C 1,941 g Rubidiumparamolybdat.

Zur Darstellung des Rubidiumtetramolybdates versetzte ich die Lösung einer genau abgewogenen Menge des durch Umkrystallisieren gereinigten Rubidiumparamolybdates mit der berechneten Menge Salzsäure und dampfte die Lösung auf dem Wasserbade ein. Die Reaktion der Lösung war zunächst sauer und wurde dann alkalisch. Aus der erkalteten Lösung schieden sich kleine weiße glänzende Krystallschuppen ab. Sie wurden abgesogen, ausgewaschen und durch Durchsaugen von Luft und darauf neben Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet. Sie waren in heißem Wasser leicht löslich, schwer dagegen in kaltem. Beim Erhitzen schmolzen sie zu einer gelben klaren Flüssigkeit ohne bemerkenswerte Verflüchtigung von Molybdänsäure und erstarrten beim Erkalten weiß mattglänzend krystallinisch.

Analysen: a) Beim Glühen verlor das Salz nicht an Gewicht, es war mithin wasserfrei.

b) 0,0672 g Substanz verbrauchten 3,35 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,014256 g) entsprechend 75,30 % $MoO_3$.

c) 0,1026 g Substanz verbrauchten 5,45 ccm derselben Thiosulfatlösung entsprechend 75,72 % $MoO_3$.

Analysenresultate.

| Berechnet für $Rb_2O \cdot 4\,MoO_3$: | Gefunden: |
|---|---|
| $Rb_2O$ : 24,45 | — |
| $MoO_3$ : 75,55 | 75,30; 75,72 % |

Das saure tetramolybdänsaure Salz erhielt ich durch Umsetzung äquivalenter Mengen von Ammontetramolybdat mit Rubidiumsulfat. Eine abgewogene Menge von Rubidiumkarbonat wurde in Schwefelsäure gelöst und die zum Sieden erhitzte Lösung mit der heißen Lösung der berechneten Menge Ammontetramolybdat erhitzt. Rubidiumsulfat war im Überschuß vorhanden, um die Bildung von Doppelsalzen zu verhindern. Es schieden sich beim Stehen schnell und reichlich Krystalle aus, feine strahlig angeordnete Nädelchen; unter dem Mikroskop betrachtet, waren es Prismen, glasglänzend und durchsichtig, wahrscheinlich dem monoklinen System angehörend. Sie wurden abgesogen, mit kaltem Wasser ausgewaschen und durch Durchsaugen von Luft getrocknet. In kaltem Wasser waren sie schwer, in heißem leicht mit geringer Trübung löslich; die Lösung gab mit Ferrocyankaliumlösung eine rotbraune Färbung. Die Krystalle waren unzersetzt umkrystallisierbar; im gut verkorkten Präparatenglase hielten sie sich unzersetzt, an der Luft verwitterten sie langsam. Mit Kalilauge gekocht, erwiesen sie sich als ammonfrei.

Analysen: a) 0,1155 g Substanz verbrauchten 13,2 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,0072 g) entsprechend 82,47 % $MoO_3$.

b) 0,1150 g Substanz verbrauchten 13,2 ccm Thiosulfat entsprechend 82,29 % $MoO_3$.

c) 0,1304 g Substanz verloren bei ca. 170° C 0,0074 g entsprechend 5,67 % Wasser.

d) 0.0950 g Substanz verloren bei ca. 120° 0,0048 g entsprechend 5,05 % Wasser.

e) 0,3328 g Substanz verloren schwach geglüht 0,0174 g entsprechend 5,57 % Wasser.

Analysenresultate.

| Berechnet für $Rb_2O \cdot H_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 3\,H_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| $Rb_2O$ : 12,49 | — |
| $MoO_3$ : 82,41 | 82,47; 82,29 % |
| $H_2O$ : 5,10 | 5,67; 5,57; 5,05 %. |

Dasselbe saure tetramolybdänsaure Rubidium scheint sich auch durch Zersetzung des Rubidiumparamolybdates oder neben diesem aus konzentrierten Lösungen zu bilden, die durch Ausziehen der oben näher beschriebenen Schmelze von Rubidiumkarbonat und überschüssiger Molybdänsäure durch Wasser erhalten werden. Ich ließ die Mutterlauge von der ersten Krystallisation des Paramolybdates zur Trockne verdunsten. Es schieden sich zunächst die glasglänzenden Krystalle dieses Salzes aus. Sie zersetzten sich teilweise wieder und es bildeten sich neben amorphen Körpern feine kleine Nädelchen; sie sahen denen des einfach-sauren Tetrasalzes ganz gleich; ihre Lösung wie die amorphen Körper gab mit Ferrocyankaliumlösung eine rotbraune Färbung. Eine Analyse ließ sich nicht ausführen, da sich die Nadeln in zu kleinen Mengen bildeten und auch schwer von den anhaftenden anderen Salzen zu trennen war. Wahrscheinlich ist auch, daß sich das von Muthmann und Nagel[1]) beschriebene, in feinen weißen Nadeln krystallisierende Rubidiumtrimolybdat $Rb_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot H_2O$ gebildet hatte.

Um nach der allgemeinen Ullickschen Methode ein Rubidiumtetramolybdat zu erhalten, stellte ich eine Reihe von Versuchen an:

1. Versuch: Ich kochte eine Lösung von überschüssiger Molybdänsäure in Rubidiumkarbonat und Wasser längere Zeit und tropfte die filtrierte klare Lösung auf eine Glasplatte, die ich über freier Flamme auf 30—35° C erhitzte. Es schieden sich kleine durchsichtige weiße Krystalle aus, teils einzeln, teils zu Bündeln zusammengewachsen, welche, unter dem Mikroskop betrachtet, den Krystallen des Ammontetramolybdates ganz gleich sahen. Sie waren leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser löslich; die Lösung gab mit Ferrocyankaliumlösung eine braune Färbung. Beim Erhitzen schmolzen sie zu einer braunen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten mattweiß und krystallinisch erstarrte. Bei der Berührung mit Wasser zerfielen die Krystalle zu einem weißen Krystallmehl.

[1]) Ber. 31. (1898) 1836.

Analysen: a) 0,1243 g Substanz gaben beim Glühen 0,0109 g entsprechend 8,77 % Wasser ab.

b) 0,1494 g Substanz verloren 0,0133 g gleich 8,90 % Wasser.

c) 0,1148 g Substanz verloren 0,0099 g entsprechend 8,62 % Wasser.

d) 0,1098 g Substanz verbrauchten 4,1 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,01354 g) entsprechend 50,91 % $MoO_3$.

e) 0,1354 g Substanz verbrauchten 4,3 ccm Thiosulfat gleich 50,85 % $MoO_3$.

f) 0,1370 g Substanz verbrauchten 5,0 ccm Thiosulfat entsprechend 49,85 % $MoO_3$.[1])

Analysenresultate.

| Ber. für $Rb_2O \cdot MoO_3 \cdot Rb_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 5\,H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $Rb_2O$ | : 40,83 | 40,64 % |
| $MoO_3$ | : 50,52 | 50,91; 50,85; 49,85 % |
| $H_2O$ | : 8,65 | 8,77; 8,90; 8,62 %. |

Es liegt hier ein ähnlicher Fall vor wie bei dem von Svanberg und Struve durch Titration mit Salzsäure erhaltenen Kaliumsalz, welches von mir in analoger Weise erhalten wurde. Es bestand ebenfalls aus einem Doppelsalz von normalem und dreifach-saurem Kaliummolybdat, die sich aus der Lösung als ein einheitliches Salz abschieden und durch Behandeln mit Wasser getrennt werden konnten. Daß sich in dem oben beschriebenen Rubidiumsalz das Trimolybdat befindet, beweist die Braunfärbung der Lösung mit Ferrocyankaliumlösung. Eine Trennung beider Salze habe ich nicht versucht.

2. Versuch: Ich tropfte die durch Kochen von Rubidiumkarbonat mit überschüssiger Molybdänsäure und Wasser erhaltene und filtrierte Lösung auf eine Glasplatte und ließ einfach verdunsten. (Dieser wie der folgende Versuch wurden im Hochsommer vorgenommen.) Es schied sich ein weißes krystallinisches Salz ab, welches in kaltem

[1]) g) Aus 0,1390 g Substanz wurde durch Elektrolyse die Molybdänsäure entfernt; in dem Elektrolyten waren 0,0807 g $Rb_2SO_4$ entsprechend 40,64 % $Rb_2O$.

Wasser schwer, in heißem leicht löslich war. Mit Kaliumferrocyanidlösung gab die Lösung eine braune Färbung. Beim Erhitzen wurde das Salz grau und schmolz unter Abgabe von Molybdänsäuredämpfen zu einer braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten strahlig-krystallinisch mit brauner metallglänzender Farbe erstarrte.

Analysen: a) 0,0934 g Substanz verbrauchten 8,22 ccm Thiosulfatlösung (1 ccm gleich 0,0072 g) entsprechend 63,37 % $MoO_3$.

b) 0,1148 g Substanz verbrauchten 10,08 ccm Thiosulfat entsprechend 63,22 % $MoO_3$.

c) 0,1084 g Substanz verloren bei ca. 120° 0,0067 g gleich 6,18 % Wasser.

d) 0,1236 g Substanz verloren bei 110° C 0,0071 g entsprechend 5,80 % $H_2O$.

e) 0,0565 g Substanz verloren 0,0033 g entsprechend 5,84 % $H_2O$.

Analysenresultate.

| Berechnet für $Rb_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 3\,H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $Rb_2O$ | : 28,34 | — |
| $MoO_3$ | : 65,52 | 63,37; 63,22 % |
| $H_2O$ | : 6,14 | 6,18; 5,80; 5,84 %. |

3. Versuch: Beim raschen Verdunsten der im vorigen Versuch hergestellten Lösung, dadurch, daß ich dieselbe ganz dünn auf die Glasplatte auftrug und sie einem warmen Luftzuge aussetzte, erhielt ich ein Rubidiumtetramolybdat von der Zusammensetzung $Rb_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 4\,H_2O$. Es war ein weißes amorphes Pulver, welches an der Luft leicht etwas bläulich anlief. Im Präparatenglase war es unzersetzt haltbar. In kaltem Wasser war es verhältnismäßig leicht, in heißem sehr leicht löslich. Mit Ferrocyankaliumlösung gab die Lösung eine rotbraune Färbung. Beim Erhitzen wurde das Salz dunkelgrün und schmolz bei Rotglut zu einer braunen Flüssigkeit unter Verflüchtigung von Molybdänsäuredämpfen, nach dem Erkalten grün und strahlig-krystallinisch erstarrend.

Analysen: a) 0,1246 g Substanz wurden durch Mercuronitrat von der Molybdänsäure befreit; der Rückstand gab 0,0401 g $Rb_2SO_4$ entsprechend 22 34 % $Rb_2O$.

b) 0,0962 g Substanz verbrauchten 9,2 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,0042 g) entsprechend 68,85 % $MoO_3$.

c) 0,1046 g Substanz verbrauchten 10,1 ccm Thiosulfat entsprechend 69,52 % $MoO_3$.

d) 0,2074 g Substanz verloren beim Glühen 0,0181 g entsprechend 8,72 % Wasser.

Analysenresultate.

| Berechnet für $Rb_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 4\,H_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| $Rb_2O$ : 22,39 | 22,34 % |
| $MoO_3$ : 68,99 | 68,85; 69,52 % |
| $H_2O$ : 8,62 | 8,72 %. |

4. Versuch: Ließ ich die Lösung einfach in der Krystallisationsschale stehen, so schieden sich nach einiger Zeit glasglänzende, in der Mutterlauge das Licht brechende Krystalle ab. Die Krystallform war unbestimmt, wahrscheinlich triklin. Sie waren in kaltem Wasser schwer, in heißem sehr leicht zu einer klaren Flüssigkeit löslich. Die Lösung gab mit Ferrocyankaliumlösung keine Färbung. Im Präparatenglase hielten sich die Krystalle unzersetzt, an der Luft verwitterten sie allmählich. Beim Erhitzen schmolzen sie zu einer braunen Flüssigkeit, die schwarz, glänzend und strahlig-krystallinisch erstarrte.

Analysen: a) 0,2055 g Substanz verloren beim Glühen 0,0142 g entsprechend 6,91 % Wasser.

b) 0,1660 g Substanz verloren 0,0115 g entsprechend 6,92 % $H_2O$.

c) 0,1130 g Substanz verbrauchten 10,6 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,0072 g) entsprechend 67,54 % $MoO_3$.

d) 0,1235 g Snbstanz verbrauchten 11,6 ccm Thiosulfat gleich 67,63 % $MoO_3$.

e) 0,1335 g Substanz lieferten elektrolytisch 0,0905 g entsprechend 67,79 % $MoO_3$.

f) Aus dem Elektrolyten erhielt ich 0,0484 g $Rb_2SO_4$ entsprechend 25,38 % $Rb_2O$.

g) 0,2487 g Substanz gaben, nachdem die Molybdänsäure durch Mercuronitratlösung ausgefällt war, 0,0735 g $Rb_2SO_4$ entsprechend 23,52% $Rb_2O$.

Analysenresultate.

| Berechnet für $2\,Rb_2O \cdot 7\,MoO_3 \cdot 5\,H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $Rb_2O$ | 24,71 | 25,38; 25,34% |
| $MoO_3$ | 68,49 | 67,63; 67,54; 67,79% |
| $H_2O$ | 6,80 | 6,91; 6,92% |

## Cäsiumtetramolybdat.

Zur Literatur des Cäsiumtetramolybdats sei erwähnt, daß Muthmann und Nagel[1]) ein wasserfreies Cäsiumtetramolybdat durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. $Cs_2CO_3$ mit 3 Mol. $MoO_3$ und wiederholtem Ausziehen der Schmelze mit Wasser darstellten. Durch neues Lösen der Krystalle von wasserfreiem Cäsiumtetramolybdat in heißem Wasser und Eindunsten der Lösung über Schwefelsäure erhielten dieselben Forscher ein Salz von der Zusammensetzung $Cs_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 2\,H_2O$ in kleinen, anscheinend quadratischen Täfelchen von starker Doppelbrechung.

Ich erhielt das Cäsiumtetramolybdat nach der allgemeinen Ullickschen Methode. Reines Cäsiumkarbonat wurde mit überschüssiger Molybdänsäure und Wasser gekocht und die filtrierte klare Lösung in Tropfen auf eine Glasplatte gebracht, die einem warmen Luftzuge ausgesetzt wurde. Es bildeten sich neben amorphen und anderen Salzen, die ich nicht weiter untersuchte, feine kleine Nadeln, die in kaltem wie heißem Wasser leicht löslich waren. Die Lösung gab mit Ferrocyankaliumlösung eine braune Färbung, die bald grün und trübe wurde und allmählich setzte sich ein gelber Niederschlag ab. Beim Erhitzen wurde das Salz zunächst grau und schmolz bei Rotglut zu einer tiefgelben Flüssigkeit unter Verflüchtigung von Molybdänsäuredämpfen; nach dem Erkalten erstarrte es gelblich-krystallinisch.

Analysen: a) 0,0468 g Substanz verloren im Trockenschrank bei ca. 120° C 0,0028 g entsprechend 5,98% Wasser.

[1]) Ber. 31 (1898) 1836.

b) 0,0468 g Substanz verbrauchten 3,9 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,0072 g) entsprechend 62,56 % $MoO_3$.

c) 0,1098 g Substanz verbrauchten 9,6 ccm Thiosulfat entsprechend 62,84 % $MoO_3$.

Analysenresultate.

| Berechnet für $Cs_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 3\,H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $Cs_2O$ | 30,93 | — |
| $MoO_3$ | 63,15 | 62,56; 62,84 % |
| $H_2O$ | 5,92 | 5,98 %. |

Dasselbe Salz erhielt ich beim Zusammenschmelzen berechneter Mengen von Cäsiumkarbonat und Molybdänsäure im bedeckten Platintiegel. Ich erhielt eine gelbe Schmelze, die nach dem Erkalten weißkrystallinisch erstarrte. Die durch mehrmalige Behandlung mit heißem Wasser gelöste Schmelze wurde in den Vacuumexsiccator gebracht und die Lösung durch Absaugen der Feuchtigkeit eingeengt. Das Salz wurde abgesogen, mehrere Male mit Alkohol gedeckt, durch Durchsaugen von Luft getrocknet und im Exsiccator neben Schwefelsäure aufbewahrt. Es löste sich leicht in kaltem wie heißem Wasser. Beim Erhitzen verhielt es sich so wie das vorige Salz.

Analysen: a) 0,1100 g Substanz verloren beim vorsichtigen Glühen 0,0102 g entsprechend 9,27 % Wasser.

b) 0,0980 g Substanz verbrauchten 4,3 ccm $^1/_{10}$ N. Thiosulfatlösung (1 ccm gleich 0,0144 g) entsprechend 61,71 % Wasser.

Analysenresultate.

| Berechnet für $Cs_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 5\,H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $Cs_2O$ | 29,27 | — |
| $MoO_3$ | 61,23 | 61,71 % |
| $H_2O$ | 9,50 | 9,27 %. |

Ließ ich die Lösung von überschüssiger Molybdänsäure in Cäsiumkarbonat und Wasser in der Krystallisationsschale verdunsten, so erhielt ich weiße, durchsichtige, glasglänzende und lichtbrechende Krystalle, ganz ähnlich denen des Ammontetramolybdates und auch sehr wahrscheinlich dem triklinen System angehörend. Sie waren leicht zu einer

klaren Flüssigkeit in Wasser löslich, die mit Ferrocyankaliumlösung eine grüne Färbung gab. Im Präparatenglase hielten sich die Krystalle unzersetzt, an der Luft verwitterten sie allmählich. Beim Erhitzen wurden sie weiß und undurchsichtig unter Wasserabgabe, schmolzen bei Rotglut zu einer braunen Flüssigkeit unter Abgabe von Molybdänsäuredämpfen, die beim Erkalten weiß und strahlig-krystallinisch erstarrte.

Analysen: a) 0,1019 g Substanz lieferten elektrolytisch 0,0533 g entsprechend 52,31 % $MoO_3$.

b) In dem Elektrolyten waren 0,0554 g $Cs_2So_4$ entsprechend 42,35 % $Cs_2O$.

c) 0,1110 g Substanz verbrauchten 7,9 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,0072 g) entsprechend 51,24 % $MoO_3$.

d) 0,1148 g Substanz verbrauchten 8,0 ccm Thiosulfat entsprechend 50,18 % $MoO_3$.

e) 0,3032 g Substanz verloren bei ca. 150° C 0,0179 g entsprechend 5,90 % Wasser.

Analysenresultate.

| Berechnet für $5\,Cs_2O \cdot 12\,MoO_3 \cdot 11\,H_2O$ | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $Cs_2O$ | : 42,28 | 42,35 % |
| $MoO_3$ | : 51,79 | 52,31; 51,24; 50,18 %. |
| $H_2O$ | : 5,95 | 5,90 %. |

Beim Kochen dieses Salzes mit einem Überschuß von Molybdänsäure und Wasser und Tropfen der erhaltenen Lösung auf eine Glasplatte erhielt ich eine glasglänzende Krystallhaut, die unter dem Mikroskop betrachtet, vollkommen gleichartig erschien. Die Lösung des Salzes gab mit Ferrocyankaliumlösung eine braune Färbung, ein Kennzeichen für das Vorhandensein von Trimolybdat.

Analysen: a) 0,1168 g Substanz verbrauchten 8,3 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,0072 g) entsprechend 51,17 % $MoO_3$.

b) 0,1040 g Substanz verbrauchten 7,4 ccm Thiosulfat entsprechend 51,23 % $MoO_3$.

c) 0,1430 g Substanz verloren bei ca. 120° C 0,0093 g entsprechend 6,50 % Wasser.

Analysenresultate.

| Ber. für $Cs_2O \cdot MoO_3 \cdot Cs_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 4{,}5\,H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $Cs_2O$ | 46,19 | — |
| $MoO_3$ | 47,18 | 51,17; 51,17 % |
| $H_2O$ | 6,63 | 6,50 %. |

Die Analysen stimmen nur sehr angenähert auf die Zusammensetzung des Doppelsalzes $Cs_2O \cdot MoO_3 \cdot Cs_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 4{,}5\,H_2O$, doch darf man nach der Braunfärbung der Lösung des Salzes mit Ferrocyankaliumlösung schließen, daß sich ähnlich wie beim Kalium und Rubidium obiges Salz gebildet hat. Eine Trennung beider Salze habe ich nicht versucht.

Durch Zusammenschmelzen von Cäsiumkarbonat mit überschüssiger Molybdänsäure und Ausziehen der Schmelze mit heißem Wasser erhielt ich einmal kleine weißgelbe glänzende Krystalle. Sie waren in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht zu einer klaren Flüssigkeit löslich. Beim Erhitzen schmolzen sie zu einer braungelben Flüssigkeit unter teilweiser Abgabe von Molybdansäuredämpfen. Die Krystallform war unbestimmt.

Analysen: a) 0,1724 g Substanz verloren beim vorsichtigen Erhitzen an der Luft 0,0097 g entsprechend 5,63 % $H_2O$.

b) 0,1900 g Substanz verloren 0,0100 g entsprechend 5,26 % $H_2O$.

c) 0,1544 g Substanz lieferten elektrolytisch 0,1023 g entsprechend 66,25 % $MoO_3$.

d) 0,1420 g Substanz verbrauchten 6,5 ccm $^1/_{10}$ N. Thiosulfatlösung (1 ccm gleich 0,00144 g) entsprechend 65,92 % $MoO_3$.

Analysenresultate.

| Berechnet für $2\,(Cs_2O \cdot 5\,MoO_3) \cdot 7\,H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $Cs_2O$ | , | — |
| $MoO_3$ | , | 66,25; 65,92 % |
| $H_2O$ | , | 5,63; 5,26 %. |

Trotz wiederholter Versuche konnte ich das Salz nicht wieder erhalten. Ich nahm die erste Schmelze im Porzellan-

tiegel vor, während ich die anderen Schmelzen im Silber- resp. Platintiegel ausführte. Der wässerige Auszug aus den letzten Schmelzen war ebenfalls gelb gefärbt, setzte aber beim Stehen einen grauen amorphen Niederschlag ab, den ich nicht weiter untersuchte. Vielleicht handelte es sich im ersten Falle um ein kieselmolybdänsaures Salz.

## Calciumtetramolybdat.

Ullick[1]) erhält nach seinem allgemeinen Verfahren ein normales Calciumtetramolybdat von der Zusammensetzung $Mo_4O_{13}Ca \cdot 9\,H_2O$ in Form einer amorphen durchsichtigen Masse von bräunlicher Färbung, in kaltem Wasser leicht löslich. Bei schwacher Rotglut schmilzt es, zersetzt sich aber dabei bereits unter Verflüchtigung von Molybdänsäuredämpfen.

Ein saures tetramolybdänsaures Calcium von der Zusammensetzung $(Mo_4O_{13})\,2Ca \cdot 17\,H_2O$ erhält er durch Behandeln von normalem präcipitiertem Calciummolybdat mit der berechneten Menge Salzsäure und freiwilligem Verdunstenlassen der erhaltenen Lösung. Es sind sehr kleine, in kaltem Wasser kaum, in heißem leicht lösliche Prismen, die erst nahe bei Rotglut das Wasser verlieren und unter Abgabe von Molybdänsäuredämpfen schmelzen. Bei den Analysen von Ullick fehlt die Angabe der Molybdänsäure.

Ein saures tetramolybdänsaures Calcium von der Zusammensetzung $CaO \cdot 2\,H_2O \cdot 12\,MoO_3 \cdot 21\,H_2O$ erhielt ich durch Umsetzung äquivalenter Mengen von Calciumchlorid und Ammontetramolybdat. Die heißen Lösungen beider Salze wurden zusammengemischt; Calciumchlorid war im Überschuß vorhanden, um die Bildung von Doppelsalzen zu verhindern. Die bläulich gefärbte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingeengt, wonach sich beim Erkalten kleine durchsichtige glasglänzende Prismen ausschieden, die, unter der Lupe betrachtet, dem monoklinen oder triklinen System anzugehören schienen. Im Präparatenglase hielten sich die abgesogenen und durch Auswaschen mit

[1]) Annal. d. Chemie u. Pharm. 144. 231.

kaltem Wasser gereinigten Krystalle unzersetzt; an der Luft verwitterten sie allmählich. In kaltem Wasser waren sie kaum merklich, in heißem dagegen leicht und klar löslich. Beim Versetzen der Lösung mit Ferrocyankaliumlösung erhielt ich eine rotbraune Färbung. Beim Erhitzen wurde das Salz zunächst grün, dann schwarz und zuletzt gelb unter Abgabe von Molybdänsäuredämpfen, ohne zu schmelzen. Mit Kalilauge gekocht erwies sich das Salz ammonfrei.

Analysen: a) 0,1012 g Substanz verbrauchten 11,0 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,0072 g) entsprechend 78,26% $MO_3$.

b) 0,1105 g Substanz verbrauchten 12,05 ccm Thiosulfat entsprechend 78,51% $MoO_3$.

c) 0,1938 g Substanz gaben mit Schwefelsäure gefällt 0,0043 g entsprechend 2,22% CaO.

d) 0,1552 g Substanz gaben, nachdem die Molybdänsäure durch Elektrolyse entfernt war, 0,0035 g entsprechend 2,26% $MoO_3$.

e) 0,1772 g Substanz gaben, nachdem die Molybdänsäure durch Mercuronitrat entfernt war, 0,0042 g entsprechend 2,37% $MoO_3$.

f) 0,1154 g verloren bei ca. 120° C 0,0212 g entsprechend 18,37% $H_2O$.

Analysenresultate.

| Berechnet für $CaO \cdot 2\,H_2O \cdot 12\,MoO_3 \cdot 21\,H_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| CaO : 2,55 | 2,22; 2,26; 2,37% |
| $MoO_3$ : 78,59 | 78,26; 78,51% |
| $H_2O$ : 18,86 | 18,37%. |

Die Zusammensetzung des Salzes stimmt mithin auf ein zweifach-saures tetramolybdänsaures Calcium von der Formel $CaO \cdot 2\,H_2O \cdot 12\,MoO_3 \cdot 21\,H_2O$.

Ein amorphes tetramolybdänsaures Calcium von der Zusammensetzung $CaO \cdot H_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 16\,H_2O$ stellte ich durch Umsetzung äquivalenter Mengen von geschmolzenem Calciumchlorid und tetramolybdänsaurem Natrium $Na_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 6\,H_2O$ dar. Nach kurzem Stehen der vollkommen klaren Mischung schied sich ein amorpher weißer Nieder-

schlag ab, der mit kaltem Wasser gewaschen und durch Durchsaugen von Luft getrocknet wurde.

Analysen: a) 0,1298 g Substanz verbrauchten 6,78 ccm $^1/_{10}$ N. Thiosulfatlösung (1 ccm gleich 0,00144 g) entsprechend 75,22 % $MoO_3$.

b) 0,1327 g Substanz verbrauchten 7,65 ccm $^1/_{10}$ N. Thiosulfat entsprechend 75,46 % $MoO_3$.

c) 0,3614 g Substanz gaben, nachdem durch Elektrolyse die Molybdänsäure entfernt war 0,0124 g entsprechend 3,43 % $MoO_3$.

d) 0,2540 g Substanz gaben beim vorsichtigen Glühen 0,0490 g entsprechend 19,29 % $H_2O$.

Analysenresultate.

| Berechnet für $C_2O \cdot H_4O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 16\,H_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| CaO : 3,69 | 3,43 % |
| $MoO_3$ : 76,09 | 75,46; 75,22 % |
| $H_2O$ : 20,21 | 19,29 %. |

Das vorliegende Salz zersetzte sich allmählich im Präparatenglase und lief blau an. Bei Rotglut gab es Molybdänsäuredämpfe in großen Mengen ab. In kaltem Wasser war es nicht löslich, in heißem schwer zu einer klaren Lösung, die mit Ferrocyankaliumlösung eine rotbraune Färbung gab.

## Strontiumtetramolybdat.

In der Literatur konnte ich keine Angaben über ein Strontiumtetramolybdat finden.

Durch Umsetzung äquivalenter Mengen von Strontiumchlorid, $SoCl_2 + 6$ aq, und Ammontetramolybdat erhielt ich ein saures tetramolybdänsaures Strontium von der Zusammensetzung $SrO \cdot H_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 6$ aq. Es wurde bei der Umsetzung ein starker Überschuß von Strontiumchlorid genommen, um die Bildung von Doppelsalzen zu verhindern. Aus der Lösung der zusammengemischten beiden Salze schieden sich nach einigem Stehen Krystallbündel aus, die aus einzelnen kleinen weißen glänzenden und durchsichtigen Krystallen bestanden. Die Mutterlauge blieb hell und klar,

ohne sich zu färben. Die Krystalle wurden abgesogen, mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Unter dem Mikroskop betrachtet waren es Prismen, wahrscheinlich dem monoklinen oder triklinen System angehörend. In kaltem Wasser waren sie unmerklich, in heißem leicht und klar löslich. Die Färbung der Lösung war mit Ferrocyankaliumlösung charakteristisch braunrot. Im Präparatenglase hielten sich die Nadeln unzersetzt, während sie an der Luft langsam verwitterten. Beim Erhitzen wurden sie schwarz, bei Rotglühhitze gelb unter Verflüchtigung von Molybdänsäuredämpfen. Mit Kalilauge gekocht, entwickelten sie keinen Geruch nach Ammoniak.

Analysen: a) 0,1020 g Substanz verbrauchten 11,6 ccm Thiosulfatlösung (1 ccm gleich 0,0072 g) entsprechend 81,88 % $MoO_3$.

b) 0,1007 g Substanz verbrauchten 11,5 ccm Thiosulfat entsprechend 82,22 % $MoO_3$.

c) 0,2122 g Substanz mit Schwefelsäure gefällt gaben 0,0226 g $SrSo_4$ entsprechend 6,01 % SrO.

d) 0,2732 g Substanz gaben 0,0280 g $SrSo_4$ entsprechend 5,78 % SrO.

e) 0,2944 g Substanz gaben 0,0297 g $SrSo_4$ entsprechend 5,88 % SrO.

Analysenresultate.

| Berechnet für $SrO \cdot H_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 6\,aq$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| SrO | : 7,40 | 6,01; 5,78; 5,88 % |
| $MoO_3$ | : 82,28 | 81,88; 82,22 % |
| $H_2O$ | : 10,32 | — |

Die Analysen geben für die Formel $SrO \cdot H_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 6aq$ zu geringe Werte für SrO. Es mag dies an einer ungenügenden Ausfällung des Strontiumsulfats aus einer Lösung des Salzes in verdünnter Salzsäure liegen, da wie schon Treadwell[1]) hervorhebt, das Strontium als Sulfat nur aus ganz schwach mit Salzsäure angesäuerten Lösungen quantitativ ausfällt. Um nicht zu große Mengen von Wasser zur Lösung des Salzes zu verwenden, mußte ich mehr

[1]) Lehrbuch der analytischen Chemie, 2. Band.

Salzsäure als vielleicht für die Analyse zweckdienlich, anwenden. Beim vorsichtigen Erhitzen des Salzes im Trockenschrank zersetzte es sich bereits bei 110 – 120° C und gab stets zu hohe Werte für den Krystallwassergehalt.

Beim Verdunstenlassen der Lösung von Strontiumtetramolybdat bis zur Trockne schied sich ein amorphes Salz von weißer Farbe ab, die einen leichten Stich ins rötliche hatte. Es wurde mehrfach mit Wasser ausgewaschen, bis es mit Kalilauge gekocht keinen Geruch nach Ammoniak mehr entwickelte. In kaltem Wasser war es kaum merklich, in heißem leicht zu einer klaren, etwas gelblich gefärbten Flüssigkeit löslich, die mit Ferrocyankaliumlösung eine grüne Färbung gab. Beim Erhitzen wurde das Salz zunächst graublau, bei Rotglühhitze gelb unter Abgabe von Molybdänsäuredämpfen.

Analysen: a) 0,1006 g Substanz verbrauchten 11,1 ccm Thiosulfatlösung (1 ccm gleich 0,0072 g) entsprechend 79,44 % $MoO_3$.

b) 0,1010 g Substanz verbrauchten 11,2 ccm Thiosulfat entsprechend 79,87 % $MoO_3$.

c) 0,1014 g Substanz verloren bei 110° C 0,0022 g entsprechend 2,17 % $H_2O$.

d) 0,1766 g Substanz verloren 0,0035 g entsprechend 1,98 % Wasser.

Analysenresultate.

| Berechnet für $2(SrO \cdot MoO_3) \cdot H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $SrO$ | : 19,08 | — |
| $MoO_3$ | : 79,27 | 79,44; 79,87 % |
| $H_2O$ | : 1,65 | 2,17; 1,98 %. |

## Bariumtetramolybdat.

Ullick[1]) erhält durch Eintragen von Bariumkarbonat in die gelind erwärmte Lösung der löslichen Molybdänsäure, solange sich dieses noch löst, ein saures tetramolybdänsaures Salz von der Zusammensetzung $(Mo_4O_{13})_2 BaH_2 \cdot 17 H_2O$ in kleinen glasglänzenden schiefen Prismen, die durch heißes

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. 144. S. 236.

Wasser unter Abscheidung eines schweren Krystallpulvers zersetzt werden. Erst nahe bei Rotglut verliert das Salz das basische Wasser und schmilzt unter Abgabe von Molybdänsäuredämpfen. Dasselbe Salz entsteht durch Umsetzen des entsprechenden Natriumsalzes mit der berechneten Menge Chlorbarium, ebenso durch Tropfen von Chlorbariumlösung zu wässeriger löslicher Molybdänsäure, bis eine bleibende Fällung entsteht.

Ich erhielt ein amorphes saures tetramolybdänsaures Barium von der Zusammensetzung $BaO \cdot H_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 14\,H_2O$ durch Umsetzung äquivalenter Mengen von Chlorbarium mit Ammontetramolybdat. Die zunächst blau gefärbte Mischung der heißen Lösungen obiger Salze trübte sich allmählich beim Abkühlen unter Ausscheidung eines weißen Pulvers. Das Salz wurde erst durch Dekantieren gereinigt, darauf abgesogen, bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen und an der Luft getrocknet. In kaltem wie heißem Wasser ist es unlöslich. Beim Erhitzen wird es grün, dann gelb, schmilzt bei Rotglühhitze unter Abgabe von Molybdänsäuredämpfen und erstarrt beim Erkalten metallisch-glänzend grau und strahlig-krystallinisch.

Analysenresultate.

| Berechnet für $BaO \cdot H_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 14\,H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $BaO$ | : 9,74 | 9,80; 9,60% |
| $MoO_3$ | : 73,12 | 73,03; 73,04% |
| $H_2O$ | : 17,14 | 17,77%. |

Analysen: 0,0967 g Substanz verbrauchten 9,9 ccm Thiosulfatlösung (1 ccm gleich 0,0072 g) entsprechend 73,03% $MoO_3$.

b) 0,1242 g Substanz verbrauchten 12,6 ccm derselben Thiosulfatlösung entsprechend 73,04% $MoO_3$.

c) 0,1770 g Substanz gaben mit Schwefelsäure gefällt 0,0264 g $BaSo_4$ entsprechend 9,80% BaO.

d) 0,2110 g Substanz gaben 0,0308 g entsprechend 9,60% BaO.

e) 0,1440 g Substanz verloren bei Rotglut 0,0256 g entsprechend 17,77% $H_2O$.

Durch Umsetzung äquivalenter Mengen von Natriumtetramolybdat, $Na_2O\ 4\ MoO_3 \cdot 12\ H_2O$, und geschmolzenem Bariumchlorid erhielt ich das normale Bariumtetramolybdat $2\,(BaO \cdot 4\ MoO_3) \cdot 7\ H_2O$. Beim Umrühren der Mischung beider Salze trübte sie sich und schied allmählich ein weißes amorphes Pulver ab. Dieses wurde abgesogen, mehrmals mit Wasser gewaschen und durch Durchsaugen von Luft getrocknet.

Analysen: a) 0,1562 g Substanz verbrauchten 7,85 ccm Thiosulfatlösung (1 ccm gleich 0,0144 g) entsprechend 72,37 % $MoO_3$.

b) 0,1255 g Substanz verbrauchten 6,23 ccm Thiosulfat entsprechend 72,64 % $MoO_3$.

c) 0,4717 g Substanz gaben 0,1415 g $BaSo_4$ entsprechend 19,50 % BaO.

d) 0,1673 g Substanz verloren bei Rotglut 0,0135 g entsprechend 8,07 % $H_2O$.

Analysenresultate.

| Berechnet für $2\,(BaO \cdot 4\ MoO_3) \cdot 7\ H_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| BaO : 19,34 | 19,50 % |
| $MoO_3$ : 72,70 | 72,37; 72,64 % |
| $H_2O$ : 7,96 | 8,07 %. |

Das normale Bariumtetramolybdat verliert beim Erhitzen bis nahe zur Rotglut das Wasser, färbt sich gelb und gibt Molybdänsäuredämpfe ab, indem es zu einer braunen klaren Flüssigkeit schmilzt, die bläulich-grün und glasartig erstarrt. Die glasartige Masse zerfällt beim Zusammendrücken leicht zu einem staubfeinen Pulver.

Erwähnt sei hier, daß von der Gruppe der Schwermetalle das Thallium wie auch das Silber durch Umsetzung entsprechender Salze mit Ammontetramolybdat normale Tetramolybdate bilden, während das Cadmium gleich dem Barium ein saures tetramolybdänsaures Salz bildet.

### Umsetzung mit Thallium.

Beim Versetzen einer heißen Ammontetramolybdatlösung mit der berechneten Menge Thallosulfatlösung schied sich ein gelber mikrokrystallinischer Niederschlag ab, der sich

gut absaugen ließ, mehrmals mit Wasser ausgewaschen und durch Durchsaugen von Luft getrocknet wurde. Das Thallosulfat stellte ich mir durch Auflösen von metallischem Thallium in verdünnter Schwefelsäure und Ausfällen des gebildeten Salzes durch Alkohol dar. Es war bei der Umsetzung im Überschuß vorhanden, um die Bildung von Doppelsalzen zu verhindern. Beim Erhitzen färbt sich das Salz zunächst stark gelb, dann braun und schmilzt bei Rotglut unter teilweiser Verflüchtigung von Molybdänsäuredämpfen zu einer tiefbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer grau-schwarz gefärbten blättrig-krystallinischen Masse erstarrt.

Analysen: a) Beim vorsichtigen Erhitzen an der Luft verloren 0,2322 g Substanz 0,0031 g entsprechend 1,34% $H_2O$.

b) 0,150 g Substanz verbrauchten 6,25 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,014256 g) entsprechend 56,39% $MoO_3$.

Analysenresultate.

| Berechnet für $Tl_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $Tl_2O$ | 41,76 | — |
| $MoO_3$ | 56,85 | 56,39% |
| $H_2O$ | 1,38 | 1,34% |

**Umsetzung mit Silber.**

Durch Umsetzung heißer Lösungen von Silbernitrat und Ammontetramolybdat, wobei ein Überschuß von Silbernitrat genommen wurde, fiel sofort ein hellgelber Niederschlag aus, der sich mehr und mehr vergrößerte, bis die ganze Masse fest wurde. Das entstandene Salz ließ sich durch Absaugen nicht von der Flüssigkeit trennen, da es die Poren des Filters bald verstopfte. Ich reinigte es daher durch Dekantieren mit Wasser unter gleichzeitigem Schütteln, wobei es sich teilweise löste und durch Hinzusetzen von mehr Wasser flockig, gelatinös und weißgelb ausgefällt werden konnte. Mit Ferrocyankaliumlösung gab die Lösung des Salzes eine grüne Färbung, nach einigem Stehen schied sich ein grüner Niederschlag aus. Beim Erhitzen färbte sich das Salz grün, schmolz zu einer graumetallisch glänzenden Flüssigkeit und erstarrte nach dem Erkalten gelb-krystallinisch.

Analysen: a) 0,1600 g Substanz verbrauchten 12,8 ccm Thiosulfatlösung (1 ccm gleich 0,0072 g) entsprechend 57,60 % $MoO_3$.

b) 0,1474 g Substanz verbrauchten 9,4 ccm Thiosulfatlösung entsprechend 58,65 % $MoO_3$.

c) 0,1952 g Substanz gaben elektrolytisch 0,0592 g Ag entsprechend 28,13 $Ag_2O$.

d) 0,1474 g Substanz gaben 0,0551 g AgCl entsprechend 28,15 % $Ag_2O$.

Mit Kalilauge gekocht entwickelte das Salz keinen Geruch nach Ammoniak.

Analysenresultate.

| Berechnet für $Ag_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 6\,H_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| $Ag_2O$ : 25,33 | 28,15; 28,13 % |
| $MoO_3$ : 62,89 | 58,65; 57,60 %. |
| $H_2O$ : 11,80 | — |

Berechnet für $Ag_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 4\,H_2O$:

$Ag_2O$ : 31,52
$MoO_3$ : 58,69
$H_2O$ : 12,23

Nach den Analysen war das Salz mithin durch das Schütteln mit Wasser zersetzt, seine Formel liegt zwischen der des Tri- und des Tetrasalzes, ursprünglich wird sie der des Tetrasalzes genügt haben.

### Umsetzung mit Cadmium.

Durch Umsetzung äquivalenter Mengen von Cadmiumsulfat, $CdSO_4 + 4$ aq und Ammontetramolybdat erhielt ich ein Salz, dessen Zusammensetzung annähernd der des sauren tetramolybdänsauren Cadmiums entspricht. Beim vorsichtigen Eindampfen der Mischung der heißen Lösungen obiger Salze schied sich ein weißer Niederschlag ab, der abgesogen, sehr vorsichtig ausgewaschen und durch Durchsaugen von Luft getrocknet wurde. Der amorphe Niederschlag lief beim Auswaschen sofort blau an, wahrscheinlich infolge von Zersetzung; nach dem Trocknen war er staubfein. In Wasser war er zu einer klaren, schwach bläulich gefärbten Lösung löslich. Beim Erhitzen färbte sich das Salz zunächst dunkel-

grau und wurde bei Rotglut hellgelb unter Abgabe von weißen Dämpfen.

Analysen: a) 0,1428 g Substanz verbrauchten 8,13 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,00144 g) entsprechend 81,90% $MoO_3$.

b) 0,3317 g Substanz lieferten elektrolytisch 0,0232 g Cd entsprechend 7,96% Cd O.

c) 0,1808 g Substanz verbrauchten 10,5 ccm Thiosulfatlösung entsprechend 83,86% $MoO_3$.

d) 0,2878 g Substanz lieferten elektrolytisch 0,0180 g Cd entsprechend 7,14% Cd O.

Analysenresultate.

| Berechnet für $CdO \cdot H_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 6\,H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| CdO | : 9,10 | 7,96; 7,14% |
| $MoO_3$ | : 81,93 | 81.90; 83,86% |
| $H_2O$ | : 8,96 | — |

Nach den vorstehenden Analysen war das Salz mithin schon teilweise zersetzt und zwar, wie beim Silbersalz, durch das zum Auswaschen dienende Wasser. Kochte ich das Salz längere Zeit mit Wasser, so enthielt es schon 29,18% Cd O, woraus hervorgeht, daß sich aus dem Cadmium wie den Silbermolybdaten die Molybdänsäure durch Wasser herauslöst und sich die Base anreichert.

Durch Umsetzung heißer Lösungen von Cadmiumsulfat und Natriumtetramolybdat, $Na_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 6\,H_2O$, erhielt ich das normale Cadmiummolybdat, $CdMoO_4$, als grauweißes staubfeines, sehr leichtes Pulver.

Analysen: a) 0,1440 g Subtanz verbrauchten 5,3 ccm 1/10 N. Thiosulfatlösung (1 ccm gleich 0,0144 g) entsprechend 53,00% $MoO_3$.

b) 0,1367 g Substanz verbrauchten 5,0 ccm 1/10 N. Thiosulfat entsprechend 52,70% MoO.

Analysenresultate.

| Berechnet für $CdO \cdot MoO_3$, wasserfrei: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| CdO | : 47,06 | — |
| $MoO_3$ | : 52,94 | 53,00; 52,70%. |

Erwähnt sei an dieser Stelle, daß durch Umsetzung äquivalenter Mengen von Bleinitrat und tetramolybdän-

sauren Ammoniums das normale Bleisalz ensteht. (0,1728 g Substanz verbrauchten 4,7 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,014256 g) entsprechend 39,26 % $MoO_3$; berechnet 39,24% $MoO_3$).

## Magnesiumtetramolybdat.

Ullick[1]) beschreibt ein saures tetramolybdänsaures Magnesium von der Zusammensetzung $(Mo_4O_{13})\cdot MgH_2\cdot 19\,H_2O$, welches entsteht, wenn man die Lösung des normalen Salzes mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt und freiwillig verdunsten läßt. Es krystallisiert in glasglänzenden triklinen Krystallen.

Nach der allgemeinen Ullickschen Methode erhielt ich an Stelle des erwarteten Tetramolybdates ein normales Salz von der Zusammensetzung $MgMoO_4\cdot 7\,H_2O$.

Analysen: a) 0,1088 g Substanz verbrauchten 7,1 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0.0072 g) entsprechend 46,98% $MoO_3$).

b) 0,1060 g Substanz verbrauchten 6,83 ccm Thiosulfat entsprechend 46,39 % $MoO_3$.

Analysenresultate.

| Berechnet für $MgMoO_4\cdot 7\,H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| MgO | : 13,00 | — |
| $MoO_3$ | : 46,46 | 46,98; 46,39% |
| $H_2O$ | : 40,54 | — |

Durch Titration des normalen Salzes mit der berechneten Menge Salzsäure erhielt ich das von Ullick beschriebene saure tetramolybdänsaure Salz in glasglänzenden triklinen Krystallen. Neben diesen schied sich ein amorphes Salz, wahrscheinlich das Trimolybdat aus.

Analysen: a) 0,1456 g Substanz verbrauchten 7,4 ccm Thiosulfatlösung (1 ccm gleich 0,0144 g) entsprechend 73,19 % $MoO_3$.

b) 0,1612 g Substanz verloren beim vorsichtigen Glühen 0,0394 g entsprechend 24,44 % $H_2O$.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 144. 204. 320.

Analysenresultate.

| Berechnet für $MgO \cdot H_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 20\,H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $MgO$ | 2,65 | — |
| $MoO_3$ | 73,37 | 73,19 % |
| $H_2O$ | 24,08 | 24,44 %. |

Ullick gibt in seinen Analysen keine Bestimmung der Molybdänsäure, er nimmt die Zusammensetzung $MgO \cdot H_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 19\,H_2O$ an, ein Salz, welches ich durch Umsetzung äquivalenter Mengen von Magnesiumsulfat mit Ammontetramolybdat erhielt. Es krystallisierte in kleinen glasglänzenden durchsichtigen Nädelchen, die unter dem Mikroskop betrachtet, Prismen des monoklinen resp. triklinen Systems zu sein schienen. Sie waren schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich; die Lösung gab mit Ferrocyankaliumlösung eine rotbraune Färbung. Beim Erhitzen wurde das Salz grün, dann schwarz, nach dem Erkalten war es graublau. Die Krystalle entwickelten mit Kalilauge gekocht kein Ammoniak.

Analysen: a) 0,2396 g Substanz gaben, nachdem die Molybdänsäure durch Mercuronitrat entfernt war, 0,0031 g entsprechend 2,59 % $MgO$.

b) 0,1140 g Substanz verbrauchten 6,15 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,01354 g) entsprechend 73,05 % $MoO_3$.

c) 0,1150 g Substanz verloren beim Glühen an der Luft 0,0269 g entsprechend 23,39 % $H_2O$.

Analysenresultate.

| Berechnet für $MgO \cdot H_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 19\,H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $MgO$ | 2,60 | 2,59 % |
| $MoO_3$ | 74,32 | 73,05 % |
| $H_2O$ | 23,23 | 23,39 %. |

Angeführt sei an dieser Stelle ein saures tetramolybdänsaures Zink von der Formel $ZnO \cdot H_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 14\,H_2O$, welches ich gleich dem Magnesiumsalz durch Umsetzung äquivalenter Mengen von Zinksulfat mit Ammontetramolybdat erhielt. Aus der Mischung der Lösungen beider Salze krystallisierten glasglänzende durchsichtige, leicht milchig getrübte Krystalle neben amorphen Salzen. Unter

der Lupe betrachtet, erwiesen sich die Krystalle als aus einzelnen Prismen bestehende Krystallbündel; die Prismen gehörten wahrscheinlich dem monoklinen oder triklinen System an. In kaltem Wasser waren sie schwer, leicht in warmem zu einer klaren Lösung löslich, die mit Ferrocyankaliumlösung eine braunrote Färbung gab. Beim Erhitzen wurden sie zunächst grün und dann gelb ohne merkliche Verflüchtigung von Molybdänsäuredämpfen.

Analysen: a) 0,1135 g Substanz verbrauchten 6,4 ccm Thiosulfatlösung (1 ccm gleich 0,01354 g) entsprechend 76,36 % $MoO_3$.

b) 0,1625 g Substanz verloren beim Glühen an der Luft 0,0283 g entsprechend 17,41 % $MoO_3$.

Analysenresultate.

| Berechnet für $ZnO \cdot H_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 14\,H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $ZnO$ | 5,96 | — |
| $MoO_3$ | 76,16 | 76,36 % |
| $H_2O$ | 17,88 | 17,41 %. |

## Bestimmung der Leitfähigkeit.

Die Bestimmung der Leitfähigkeiten erfolgte nach der Methode von F. Kohlrausch mit der Weatstoneschen Brücke und dem Telephon. Als Widerstandsgefäß wurde das von Arrhenius angegebene mit festen Elektroden versehene Gefäß benutzt. Die Temperatur der Lösungen wurde durch einen Thermostaten auf 20° C konstant gehalten. Als Lösungsmittel für die Salze diente destilliertes Wasser; seine Leitfähigkeit wurde bestimmt zu im Maximum $4 \cdot 10^{-6}$.

Die Kapazität c des Widerstandsgefäßes wurde mit $^1/_{10}$ N. KCl-Lösung ermittelt.

In den folgenden Tabellen bezeichnen o die Verdünnung in Litern, bezogen auf das Grammäquivalent, $x = \frac{C}{W}$ die Leitfähigkeit und $\Lambda = \frac{x}{n}$ die Aequivalentleitfähigkeit.

---

Anm.: Die Lösungen waren teilweise hydrolisiert und enthielten mithin freie Wasserstoff-Jonen; trotzdem dienten sie zur Bestimmung nachfolgender Konstanten.

1. Leitfähigkeiten des Natriumtrimolybdates, $Na_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 6{,}5\,H_2O$, weiße amorphe Krusten.

| o | x | Λ |
|---|---|---|
| 10,000 | 0,00637 | 63,7 |
| 20,000 | 0,00376 | 75,2 |
| 40,000 | 0,00214 | 85,6 |
| 80,000 | 0,00119 | 95,2 |
| 160,000 | 0,000662 | 105,9 |

2. Leitfähigkeiten des Natriumtrimolybdates, $Na_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 4\,H_2O$, grüne glasartige amorphe Krusten.

| o | x | Λ |
|---|---|---|
| 10,000 | 0,00647 | 64,7 |
| 20,000 | 0,00361 | 72,5 |
| 40,000 | 0,00200 | 80,0 |
| 80,000 | 0,00100 | 80,0 |
| 160,000 | 0,000604 | 96,6 |

3. Leitfähigkeiten des Natriumtrimolybdates, $Na_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 9\,H_2O$, krystallisiert.

| o | x | Λ |
|---|---|---|
| 10,000 | 0,0076 | 76,0 |
| 20,000 | 0,0045 | 90,0 |
| 40,000 | 0,0026 | 104,0 |
| 80,000 | 0,0014 | 112,0 |
| 160,000 | 0,00082 | 131,2 |

4. Normales Natriumtetramolybdat, $Na_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 6\,H_2O$.

| o | x | Λ |
|---|---|---|
| 10,000 | 0,00611 | 66,1 |
| 20,000 | 0,00488 | 97,6 |
| 40,000 | 0,00348 | 139,2 |
| 80,000 | 0,00200 | 160,0 |
| 160,000 | 0,00107 | 171,2 |

5. Saures Natriumtetramolybdat, $Na_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 16\,H_2O$.

| o | x | Λ |
|---|---|---|
| 10,000 | 0,00645 | 64,5 |
| 20,000 | 0,00483 | 96,6 |
| 40,000 | 0,00319 | 127,6 |
| 80,000 | 0,00181 | 144,8 |
| 160,000 | 0,000976 | 156,2 |

6. Ammoniumtetramolybdat, $(NH_4)_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 2\,H_2O$.

| o | x | Λ |
|---|---|---|
| 10,000 | 0,00732 | 73,2 |
| 20,000 | 0,00494 | 98,8 |
| 40,000 | 0,00301 | 120,4 |
| 80,000 | — | — |
| 160,000 | — | — |

7. Kaliumtrimolybdat, $K_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3\,H_2O$, weiße amorphe Krusten.

| o | x | Λ |
|---|---|---|
| 10,000 | — | — |
| 20,000 | 0,00459 | 91,8 |
| 40,000 | 0,00261 | 104,4 |
| 80,000 | 0,00155 | 124,0 |
| 160,000 | 0,00085 | 136,6 |
| 320,000 | 0,00048 | 153,6 |

8. Saures Kaliumtetramolybdat, $K_2O \cdot H_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 12\,H_2O$.

| o | x | Λ |
|---|---|---|
| 10,000 | — | — |
| 20,000 | — | — |
| 40,000 | 0,0038 | 152,0 |
| 80,000 | 0,00223 | 178,4 |
| 160,000 | 0,00115 | 184,0 |
| 320,000 | 0,000621 | 192,5 |

9. Normales Kaliummolybdat, $5\,(Li_2MoO_4) \cdot 2\,H_2O$.

| o | x | Λ |
|---|---|---|
| 10,000 | 0,0422 | 422,0 |
| 20,000 | 0,0262 | 524,0 |
| 40,000 | 0,0151 | 604,0 |
| 80,000 | 0,0083 | 664,0 |
| 160,000 | 0,0046 | 736,0 |
| 320,000 | 0,0025 | 800,0 |

# Zusammenfassung.

Aus den Ergebnissen des experimentellen Teils geht hervor:

I. Der Weg, den Ullick vorschlägt, durch Kochen kohlensaurer Salze mit überschüssiger Molybdänsäure und Wasser und schnellem Verdunstenlassen der Lösung Tetramolybdate darzustellen, ist keiner allgemeinen Anwendung fähig. Das von ihm auf diesem Wege dargestellte Natriumtetramolybdat, $2\,Na_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 11\,H_2O$, erwies sich bei genauer Analyse als das Natriumtrimolybdat von der Formel: $1\,Na_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 4\,H_2O$; wenigstens war das von mir unter gleichen Bedingungen, wie sie Ullick angibt, dargestellte Salz in seinen Eigenschaften und in seinem Äußeren ganz dem von diesem Forscher beschriebenen Salze gleich. Auf Kalium- wie auf Lithiumsalze angewandt, lieferte die Ullicksche Methode gleichfalls Trimolybdate von den Formeln:

2. $4\,(K_2O \cdot 3\,MoO_3) \cdot 11\,H_2O$, krystallisiert,

3. $K_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 2\,H_2O$, krystallisiert,

4. $K_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 3\,H_2O$, amorph, und ein amorphes Lithiumtrimolybdat:

5. $Li_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 4\,H_2O$.

Das allgemeine Ullicksche Verfahren, auf Rubidium- und Cäsiumsalze angewandt, lieferte bei Innehaltung gewisser Bedingungen, normale tetramolybdänsaure Salze von der Formel:

6. $Rb_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 4\,H_2O$, amorph,

7. $Cs_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 3\,H_2O$, krystallisiert in feinen kleinen Nadeln.

Andere Bedingungen der Konzentration gaben einfache und zusammengesetzte Trimolybdate in krystallisierter Form von der Formel:

8. $Rb_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 3\,H_2O$,

9. $Rb_2O \cdot MoO_3 \cdot Rb_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 5\,H_2O$.[1])

Das von Ullick erhaltene amorphe tetramolybdänsaure Salz des Calciums wie auch die des Strontiums und Magnesiums konnte ich nicht erhalten.

II. Auf dem Wege der Umsetzung von Alkalitetramolybdaten mit Salzlösungen anderer Metalle wurden normale Tetramolybdate von folgender Zusammensetzung erhalten:

10. $Na_2O \cdot 4\,Mo_3 \cdot 19\,H_2O$, krystallisiert in feinen kleinen Nadeln, wahrscheinlich Prismen des monoklinen Systems, durch Umsetzung äquivalenter Mengen von Ammontetramolybdat und Natriumsulfat,

11. $2\,(BaO \cdot 4\,MoO_3) \cdot 7\,H_2O$, amorph, durch Umsetzung von Natriumtetramolybdat mit Bariumchlorid,

12. $Tl_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot H_2O$, amorph, durch Umsetzung von Ammontetramolybdat mit Thallosulfat, wahrscheinlich auch ein amorphes Silbertetramolybdat von der Formel:

13. $Ag_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 6\,H_2O$, durch Umsetzung von Ammontetramolybdat mit Silbernitrat.

III. Gut krystallisierte normale tetramolybdänsaure Verbindungen erhält man durch Versetzen normaler Molybdate mit der berechneten Menge Salz- resp. Salpetersäure; die Krystalle sind durchweg Prismen des monoklinen oder triklinen Systems. Bemerkenswert erscheint, daß aus ihren Lösungen krystallisierte Trimolybdate herauskrystallisieren wie beim Natriumtetramolybdat, oder doch neben dem Tetramolybdat krystallisierte Trimolybdate überhaupt existieren, wie beim Ammontetramolybdat etc., deren Lösungen mit Ferrocyankaliumlösung eine braune Färbung geben im Gegensatz zu den durch Zersetzung ihrer Lösungen entstandenen amorphen Trimolybdate, die mit Ferrocyankaliumlösung die rotbraune Färbung der Tetramolybdate geben. Wie aus den Leitfähigkeitsbestimmungen hervorgeht, ist die Leitfähigkeit der amorphen Trisalze und der normalen Tetramolybdate in der Anfangskonzentration annähernd

[1]) auch: $Cs_2O \cdot MoO_3 \cdot Cs_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 4{,}5\,H_2O$.

gleich, woraus man den Schluß ziehen kann, daß die gleiche Färbung der Lösungen mit Ferrocyankaliumlösung einen gleichen Dissoziationsgrad der Moleküle angibt Hiernach ist Ullicks Behauptung, daß sich in der Lösung derartiger Trimolybdate stets das Tetramolybdat befindet, gerechtfertigt. Andererseits geben die krystallisierten Trimolybdate mit Ferrocyankaliumlösung eine leicht braune Färbung, ihr Leitvermögen ist erheblich größer als das der amorphen Tri- wie der krystallisierten Tetrasalze, in ihrer Lösung ist mithin nur ein Trisalz und nicht ein Tetramolybdat vorhanden.

Nach dem obigen Verfahren wurden erhalten:

Das Ammontetramolybdat in Krystallen des triklinen Systems von der Zusammensetzung:

14. $(NH_4)_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 2\,H_2O$.

Das Natriumtetramolybdat in Prismen, wahrscheinlich dem monoklinen System angehörend, von der Zusammensetzung:

15. $Na_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 6\,H_2O$.

Dasselbe Salz in Krusten, aus einzelnen kleinen Nadeln bestehend von der Zusammensetzung:

16. $Na_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 6\,H_2O$ (Ullick).

Das Rubidiumtetramolybdat, in Krusten, aus unbestimmbaren Krystallen zusammengesetzt, von der Zusammensetzung:

17. $Rb_2O \cdot 4\,MoO_3$, wasserfrei.

Durch Zersetzung des Natrium- wie des Ammoniumsalzes entstehen die amorphen Trimolybdate von der Zusammensetzung:

18. $(NH_4)_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot H_2O$,

19. $2\,(Na_2O \cdot 3\,MoO_3) \cdot 13\,H_2O$,

20. $2\,(Na_2O \cdot 3\,MoO_3) \cdot 7\,H_2O$.

Aus der Lösung des Natriumtetramolybdates krystallisierte ein Trimolybdat von der Zusammensetzung:

21. $Na_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 9\,H_2O$.

IV. Aus der mit der auf das normale Tetramolybdat berechneten Säure versetzten Lösung des normalen Molybdates krystallisieren häufig Salze, welche der Formel mehrfach- oder einfach-saurer Tetramolybdate entsprechen. Ihre Lö-

sungen geben mit Ferrocyankaliumlösung die rotbraune Färbung der Tetramolybdate, ihr Leitvermögen ist dem der normalen Tetrasalze resp. dem der amorphen Trisalze[1]) gleich, mithin ist auch der Dissociationsgrad der Moleküle gleich. Durch Berührung mit Wasser verwandeln sie sich in amorphe Salze, welche aller Wahrscheinlichkeit nach die entsprechenden dreifach sauren Salze sind. Auch scheiden sich diese amorphen Salze neben ihnen aus ihren Lösungen ab. Fast alle krystallisieren in Prismen, wahrscheinlich dem monoklinen System angehörend, sind glasklar und glänzend und leicht in warmem Wasser löslich, dagegen schwer in kaltem. Außer durch Versetzen der normalen Molybdatlösungen mit der berechneten Menge Salzsäure sind sie leicht durch Umsetzung äquivalenter Mengen von Alkalitetramolybdat mit Salzlösungen der betreffenden Basen herzustellen.

Durch Versetzen der normalen Molybdatlösung mit der berechneten Menge Säure wurden folgende einfach- und mehrfachsaure Salze erhalten:

22. $Na_2O \cdot H_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 16\,H_2O$ in glasglänzenden, wahrscheinlich monoklinen Prismen,

23. $Li_2O \cdot 3\,H_2O \cdot 16\,MoO_3 \cdot 6{,}5\,H_2O$, in kleinen glasglänzenden, denen des Ammontetramolybdates ähnlichen Krystallen,

24. $MgO \cdot H_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 20\,H_2O$, in glasglänzenden triklinen Krystallen.

Durch unvorsichtiges Hinzusetzen der Salzsäure zu der normalen Lithiummolybdatlösung oder durch Zersetzung der Krystalle des dreifach-sauren Salzes bildeten sich amorphe Trimolybdate von der Zusammensetzung:

25. $Li_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot H_2O$,

26. $Li_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 4\,H_2O$.

V. Durch Umsetzung äquivalenter Mengen von Ammon- resp. Natriumtetramolybdat wurden dargestellt:

27. $K_2O \cdot H_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 12\,H_2O$ in kleinen weißen, seidenglänzenden Nadeln, wahrscheinlich Prismen des monoklinen Systems,

[1]) in stärkeren Konzentrationen.

28. $Li_2O \cdot H_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 10\,H_2O$ in kleinen durchsichtigen Nädelchen,

29. $Rb_2O \cdot H_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 3\,H_2O$, feine strahlig angeordnete glasglänzende Nädelchen,

30. $CaO \cdot 2\,H_2O \cdot 12\,MoO_3 \cdot 21\,H_2O$ in kleinen durchsichtigen glasglänzenden Prismen,

31. $CaO \cdot H_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 16\,H_2O$ als amorphes weißes Pulver,

32. $SrO \cdot H_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 6\,H_2O$ in kleinen weißen glänzenden und durchsichtigen Krystallen; aus diesen durch Zersetzung das Trimolybdat:

33 $2\,(SrO \cdot 3\,MoO_3) \cdot H_2O$ als amorphes weißes Pulver.

34. $BaO \cdot H_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 14\,H_2O$ durch Umsetzung von Bariumchlorid mit Ammontetramolybdat als amorphes weißes Pulver,

35. $CdO \cdot H_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 6\,H_2O$ als weißer staubfeiner Niederschlag von leichter Zersetzlichkeit durch Wasser,

36. $MgO\ H_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 19\,H_2O$ als kleine glasglänzende durchsichtige Nädelchen,

37. $ZnO \cdot H_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 14\,H_2O$ in glasglänzenden, durchsichtigen, leicht milchig getrübten Krystallen.

VI. Durch Zusammenschmelzen berechneter Mengen Cäsiumkarbonat und Molybdänsäure im Verhältnis 1:4 wurde ein Cäsiumtetramolybdat von der Zusammensetzung:

38. $Cs_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 5\,H_2O$ in feinen kleinen Nadeln dargestellt.

VII. Der Weg, den Junius zur Darstellung tetramolybdänsaurer Salze vorschlägt, dadurch, daß er normale Molybdate mit Salzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator titriert, führt nur bei dem Ammonsalz zu einem Erfolge.

Erwähnt sei an dieser Stelle, daß durch Titration von normalem Natriummolybdat mit Salzsäure bis auf Orangefärbung das Trimolybdat in großen glasklaren Krystallen erhalten wurde, die im Präparatenglase bald zu opalisieren begannen; sie lösten sich leicht und klar in Wasser, die Lösung gab mit Ferrocyankaliumlösung eine braune Färbung.

Analysen: a) 0,3835 g Substanz verloren 0,0947 g entsprechend 24,69 % Wasser.

b) 0,2114 g Substanz verbrauchten 10,1 ccm Thiosulfatlösung (1 ccm gleich 0,01354 g) entsprechend 64,69% $MoO_3$.

Analysenresultate.

| Berechnet für $N_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 9\,H_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| $Na_2O$ : 9,46 | — |
| $MoO_3$ : 65,86 | 64,69 % |
| $H_2O$ : 24,69 | 24,69 %. |

Wurde eine normale Molybdatlösung so lange mit Salzsäure versetzt, die man in Tropfen aus einer Bürette zu der Molybdatlösung fließen ließ, bis der zunächst entstehende amorphe weiße Niederschlag, wahrscheinlich des Trimolybdates, sich nicht mehr bildete, so krystallisierte aus der Lösung das saure tetramolybdänsaure Natrium in glasglänzenden monoklinen Prismen; die Lösung gab mit Methylorange eine rote Färbung. Die Lösung der Krystalle gab mit Ferrocyankaliumlösung eine rotbraune Färbung.

Analysen: a) 0,2014 g Substanz verloren 0,0405 g entsprechend 20,21 % Wasser.

b) 0,1002 g Substanz verbrauchten 5,6 ccm Thiosulfat (1 ccm gleich 0,01354 g) entsprechend 75,67 % $MoO_3$.

Analysenresultate.

| Berechnet für $Na_2O \cdot H_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 16\,H_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| $Na_2O$ : 4,08 | — |
| $MoO_3$ : 75,79 | 75,67 % |
| $H_2O$ : 20,13 | 20,21 %. |

Mithin wäre in der Titration normaler Molybdate mit Salzsäure bis zum Verschwinden der sich zunächst bildenden Ausfällung von Trimolybdat ein Weg zur Darstellung tetramolybdänsaurer Salze gegeben.

VIII. Das von Svanberg und Struve dargestellte Tetramolybdat, $K_2O \cdot 4\,MoO_3$, konnte durch Versetzen einer normalen Kaliummolybdatlösung mit der berechneten Menge Salzsäure nicht erhalten werden. Es wurde an seiner Stelle ein Trimolybdat von der Formel:

39. $K_2O \cdot 3\,MoO_3 \cdot 3\,H_2O$ erhalten.

Dasselbe Salz bildete sich durch Titration einer normalen Kaliummolybdatlösung unter Anwendung von Methylorange als Indikator, wonach die Bildung des Natriumtrimolybdates unter gleichen Bedingungen keine zufällige gewesen zu sein scheint.

IX. Durch Tropfen und Verdunstenlassen auf einer Glasplatte einer durch Kochen von kohlensaurem Natrium mit überschüssiger Molybdänsäure und Wasser hergestellten Lösung wurden nicht die von Ullick beschriebenen Trimolybdate, sondern Natriumparamolybdate von folgender Zusammensetzung erhalten:

40. $5\,Na_2O \cdot 12\,MoO_3 \cdot 8\,H_2O$ als weißes amorphes Salz; vielleicht handelt es sich in diesem Falle um ein Trimolybdat, welches sich neben anderen Salzen auf der Glasplatte ausgeschieden hatte, da die Lösung mit Ferrocyankaliumlösung anfänglich eine braune Färbung gab.

41. $5\,Na_2O \cdot 12\,MoO_3 \cdot 44\,H_2O$, als eisblumenartige durchsichtige Krystalle.

42. $5\,Na_2O \cdot 12\,MoO_3 \cdot 20\,H_2O$, als weiße, amorphe blumenkohlartige Krusten.

Einmal erhielt ich unter besonderen Bedingungen der Konzentration der angewandten Lösung ein Oktomolybdat von der Zusammensetzung:

43. $2\,(Na_2O \cdot 8\,MoO_3) \cdot H_2O$ als kleine feine Nädelchen. Die Lösung des Salzes in Wasser gab mit Ferrocyankaliumlösung keine Färbung, ein Beweis, daß die sauren tetramolybdänsauren Verbindungen nicht mit den achtfachsauren Salzen identisch sind.

X. Eine Umsetzung von Rubidiumparamolybdat mit Chlorbarium läßt die Formel $5\,Rb_2O \cdot 12\,MoO_3 \cdot x\,H_2O$ gegenüber der Formel $3\,Rb_2O \cdot 7\,MoO_3 \cdot x\,H_2O$ als die richtige erscheinen.

XI. Durch Kochen von Rubidiumkarbonat mit überschüssiger Molybdänsäure und Wasser und Stehenlassen der erhaltenen Lösung in einer Krystallisationsschale wurde ein Rubidiummolybdat von der Zusammenetzung:

43. $2\,Rb_2O \cdot 7\,MoO_3 \cdot 5\,H_2O$ erhalten, wahrscheinlich
$2\,Rb_2O \cdot H_2O \cdot 7\,MoO_3 \cdot 4\,H_2O$.

In analoger Weise wurde ein Cäsiumparamolybdat von der Formel:

44. $5\,Cs_2O \cdot 12\,MoO_3 \cdot 11\,H_2O$ dargestellt

XII. Durch Zusammenschmelzen von Cäsiumkarbonat mit überschüssiger Molybdänsäure im Porzellantiegel und Ausziehen der Schmelze mit heißem Wasser wurde einmal ein Cäsiummolybdat in gelben Krystallen erhalten, dem nach der Analyse die Formel:

45. $2\,(Cs_2O \cdot 5\,MoO_3) \cdot 7\,H_2O$ zukommt. Da das Salz durch Zusammenschmelzen von Cäsiumkarbonat mit Molybdänsäure im Platintiegel nicht zu erhalten war, liegt die Vermutung nahe, daß es sich um ein kieselmolybdänsaures Salz handelte.